



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 18 235 T2 2008.12.18

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 554 345 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 18 235.6

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP03/11189

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 753 534.1

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2004/035684

(86) PCT-Anmeldetag: 09.10.2003

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 29.04.2004

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 20.07.2005

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 19.12.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 18.12.2008

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C08L 43/02 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

C09D 11/16 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

02405888 17.10.2002 EP

(73) Patentinhaber:

Ciba Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339  
München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR

(72) Erfinder:

BUJARD, Patrice, CH-4153 Reinach, CH; SIEBER,  
Werner, CH-4125 Riehen, CH; BIRY, Stephane,  
F-68128 Village-Neuf, FR

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BEDRUCKEN VON SUBSTRATEN MIT HILFE DES TINTENSTRAHLDRUCK-  
VERFAHRENS

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Drucken von Substraten, zum Beispiel Papier, Kunststofffolien oder Textilfasermaterialien, gemäß dem Tintenstrahldruckverfahren, und die gemäß dem Verfahren verwendeten Tintenzusammensetzungen.

**[0002]** US-B-6 433 117 betrifft wässrige Tintenstrahlinten, die ein Copolymerdispersionsmittel enthalten, umfassend mindestens ein polymerisiertes Monomer mit der allgemeinen Formel  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{C}(\text{O})\text{OX}_a(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_b-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_c-\text{R}^4$ , worin a = 0 oder 1; wenn a = 1, ist X eine Alkyl-, Aryl- oder Alkaryl-direst-Verbindungsgruppe mit 1–9 Kohlenstoffatomen; b und c sind unabhängig ausgewählt aus dem Bereich von 0–100, mit der Maßgabe, dass b und c nicht gleichzeitig 0 sind; R<sup>3</sup> H oder CH<sub>3</sub> darstellt; und R<sup>4</sup> vorzugsweise PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> darstellt.

**[0003]** DE-A-19727767 betrifft strahlungshärtbare Tintenstrahlinten, die mindestens ein feinkörniges organisches oder anorganisches Pigment enthalten. Interferenzpigmente werden als Beispiele für anorganische Pigmente erwähnt. Vorzugsweise haben 95%, besonders bevorzugt 99% der Pigmente, eine Teilchengröße ≤ 1 µm.

**[0004]** Obwohl organische Pigmente den Farbstoffen bezüglich Lichtechnik überlegen sind, erwachsen Probleme bezüglich der Dispersion in auf Wasser basierenden Tintenzusammensetzungen und bezüglich der Entfernung von nicht dispergierbaren Agglomeraten daraus.

**[0005]** Es wurde nun in überraschender Weise gefunden, dass metallische oder nichtmetallische, anorganische plättchenförmige Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von > 2 bis 20 µm, insbesondere 3 bis 15 µm, leicht in auf Wasser basierenden Tintenzusammensetzungen dispergiert werden können, und die Teilchen, wenn sie sich abgesetzt haben, leicht erneut dispergiert werden können, zum Beispiel durch Schütteln.

**[0006]** Die vorliegende Erfindung betrifft folglich eine wässrige Tintenzusammensetzung, die umfasst  
A) metallische oder nicht-metallische, anorganische plättchenförmige Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 2 µm, wobei die plättchenförmigen Teilchen Pigmente darstellen, die umfassen  
(a1) einen Kern, bestehend aus einem im Wesentlichen transparenten oder metallisch reflektierenden Material, und  
(a2) mindestens eine Beschichtung, die im Wesentlichen aus einem oder mehreren Siliziumoxiden besteht, wobei das mittlere Molverhältnis von Sauerstoff zu Silizium 0,03 bis < 0,95 ist,  
B) ein Dispersionsmittel und C) ein Bindemittel, und auch ein Verfahren für Drucksubstrate gemäß dem Tintenstrahldruckverfahren, das das Drucken von Substraten mit der vorstehend erwähnten wässrigen Tintenzusammensetzung umfasst.

**[0007]** Die Schicht (a2) kann auch wie nachstehend wiedergegeben werden: SiO<sub>x</sub>, worin 0,03 ≤ x < 0,95, insbesondere 0,05 ≤ x ≤ 0,50, vor allem 0,10 ≤ x ≤ 0,30.

**[0008]** So betrifft die vorliegende Erfindung auch wässrige Tintenzusammensetzungen, worin die verwendeten Pigmente jene darstellen, die in EP-B-803 549 und PCT/EP03/09296 beschrieben werden.

**[0009]** Metallische oder nichtmetallische, anorganische plättchenförmige Teilchen oder Pigmente sind Effekt-pigmente (insbesondere Metalleffektpigmente oder Interferenzpigmente), das heißt, Pigmente, die, neben dem Verleihen von Farbe für ein Auftragungsmedium, zusätzliche Eigenschaften, zum Beispiel Winkelabhängigkeit der Farbe (Flop), Lüster (kein Oberflächenglanz) oder Textur, verleihen. Auf Metalleffektpigmenten tritt im Wesentlichen direktionale Reflexion bei Pigmentteilchen auf. In dem Fall von Interferenzpigmenten erfolgt der Farbe verleihende Effekt aufgrund des Phänomens der Interferenz von Licht in dünnen, stark brechenden Schichten.

**[0010]** Der mittlere Teilchendurchmesser wird durch Elektronenmikroskopie bestimmt. Der mittlere Teilchendurchmesser oder der Größengrad von den plättchenförmigen Teilchen kann gemäß der Erfindung auch mit Hilfe von (Test) Siebmaschinen eingestellt werden, zum Beispiel die vibrierende Siebmaschine "Analysette 3", Modell PRO (Fritsch), unter Verwendung von Mikropräzisionssieben von 100 ø gemäß ISO 3310-3 mit Öffnungsgrößen von 5 µm, 10 µm, 15 µm und 20 µm. Für diesen Zweck werden zwei Siebe übereinander in der Testsiebmaschine in einer derartigen Weise positioniert, dass die Maschengröße in Abwärtsrichtung abnimmt.

Das bedeutet, dass das Material durch das obere Sieb auf das nächste Sieb in der Anordnung fällt. Im Ergebnis wird eine bestimmte Anzahl von Teilchen auf den einzelnen Sieben zurückbehalten. Der Größengrad jener Teilchen wird durch die Meshgröße des oberen Siebs (10 µm, 15 µm oder 20 µm, vorzugsweise 15 µm oder 20 µm) und des aufnehmenden Siebs (5 µm, 10 µm oder 15 µm, vorzugsweise 5 µm oder 10 µm) charakterisiert.

**[0011]** Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung wendet wässrige Tintenzusammensetzungen an, in denen Metallflocken, insbesondere Silberflocken und Aluminiumflocken, als die plättchenförmigen Teilchen verwendet werden. Solche Metallflocken, insbesondere Silberflocken, können verwendet werden, um leitfähige Tinten herzustellen.

**[0012]** Der Begriff "SiO<sub>2</sub> mit 0,95 ≤ z ≤ 2,0" bedeutet, dass das Molverhältnis von Sauerstoff zu Silizium bei dem mittleren Wert der Siliziumoxidschicht 0,95 bis 2,0 ist. Die Zusammensetzung der Siliziumoxidschicht kann durch ESCA (Elektronen-Spektroskopie für chemische Analyse) bestimmt werden.

**[0013]** Der Begriff "SiO<sub>x</sub> mit 0,03 ≤ x ≤ 0,95" bedeutet, dass das Molverhältnis von Sauerstoff zu Silizium bei dem mittleren Wert der Siliziumoxidschicht 0,03 bis 0,95 ist. Die Zusammensetzung der Siliziumoxidschicht kann durch ESCA (Elektronen-Spektroskopie für chemische Analyse) bestimmt werden.

**[0014]** Gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff "Aluminium" Aluminium und Legierungen von Aluminium. Die Legierungen von Aluminium werden zum Beispiel in G. Wassermann in Ullmanns Enzyklopädie der Industriellen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Band 7, S. 281 bis 292, beschrieben. Besonders geeignet sind die korrosionsstabilen Aluminiumlegierungen, die auf Seite 10 bis 12 von WO00/12634 beschrieben werden, welche neben Aluminium Silizium, Magnesium, Mangan, Kupfer, Zink, Nickel, Vanadium, Blei, Antimon, Zinn, Cadmium, Wismut, Titan, Chrom und/oder Eisen in Mengen von weniger als 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise weniger als 10 Gewichtsprozent, umfassen.

**[0015]** Die Aluminiumflocken werden vorzugsweise mit Hilfe eines Verfahrens (siehe zum Beispiel WO00/18978, WO02/090613, WO03/90613, US 6 270 840, US 4 321 087) erhalten, umfassend die nachstehenden Schritte:

- a) Dampfabscheidung eines Abtrennmittels auf einem (beweglichen) Träger zur Herstellung einer Trennmittelschicht,
- b) Dampfabscheidung von einer Aluminiumschicht auf einer Trennmittelschicht,
- c) Auflösung der Trennmittelschicht in einem Lösungsmittel und
- d) Abtrennung der Aluminiumflocken von dem Lösungsmittel.

**[0016]** Das vorstehend erwähnte Verfahren macht Aluminiumflocken zugänglich, die einen hohen Grad von ebenem Parallelismus und definierter Dicke in dem Bereich von ±10%, vorzugsweise ±5%, der mittleren Dicke aufweisen.

**[0017]** Die Aluminiumflocken haben einen mittleren Durchmesser von mindestens 2 µm, insbesondere von > 2 bis 20 µm, bevorzugt 3 bis 15 µm und besonders bevorzugt 5 bis 15 µm. Die Dicke der Aluminiumflocken ist im Allgemeinen 10 bis 150 nm, insbesondere 10 bis 100 nm und vor allem 30 bis 60 nm.

**[0018]** Um in der Lage zu sein, die Aluminiumpigmente in wässrigen Tintenstrahlzusammensetzungen anzuwenden, ist es notwendig, dass jene Pigmente gegen Korrosion durch Wasser geschützt sind. Gemäß R. Beissold, Aluminiumpigmente für wässrige Beschichtungen – Widerspruch oder Wirklichkeit?, Farbe + Lack 97 (1991) 311–314, sind eine große Anzahl von Verfahren, die in zwei Gruppen geteilt werden können, für die Stabilisierung von Aluminiumpigmenten bekannt:

- Adsorption von Korrosionsinhibitoren auf der Pigmentoberfläche
- Phosphorsäureester: DE-A-30 20 073, EP-A-170 474, EP-A-133 644, US 4 565 716, US 4 808 231,
- Phosphate und Phosphite: US 4 565 716, US 4 808 231, EP-A-240 367,
- Vanadate: EP-A-305 560, EP-A-104 075,
- Chromate: US 2 904 523, US 4 693 754, EP-A-259 592,
- Dimersäuren: DE-A-30 02 175 und
- Einkapselung der Pigmente mit einer kontinuierlichen anorganischen Schutzschicht:
  - SiO<sub>2</sub>: US 2 885 366, US 3 954 496,
  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: DE-A-30 03 352,
  - TiO<sub>2</sub>: DE-A-38 13 335,
- oder organischen Schutzschicht:
  - DE-A-36 30 356, DE-A-31 47 177, EP-A-477 433, insbesondere Harze, modifiziert mit Phosphorsäure:

**[0019]** Um das Aluminiumpigment von dem (mehrschichtigen) Film herzustellen, wird zuerst die Trennmittelschicht unter Verwendung eines Lösungsmittels gelöst, wobei der Film von dem Substrat abgeschält wird, und die Fragmente des im Ergebnis erzeugten Films werden, falls geeignet, nach Waschen und Filtern zerkleinert. Das Zerkleinern der Filmfragmente auf Pigmentgröße wird mit Hilfe von Ultraschall oder durch mechanische Mittel unter Verwendung von Hochgeschwindigkeitsrührern in einem flüssigen Medium oder nach Trocknen der Fragmente in einer Luftstrahlmühle mit einem rotierenden Zerkleinerer bewirkt. In Abhängigkeit davon, ob die Pigmentzerkleinerung in einem flüssigen Medium oder in dem trockenen Zustand ausgeführt wird, werden die freien Metalloberflächen des Aluminiumpigments, das in einer Teilchengröße von 5 bis 60 µm, vorzugsweise 12 bis 36 µm, erhalten wird, mit einer passivierenden Schutzschicht, entweder während des Zerkleinerungsverfahrens oder nach dem Verfahren mit Hilfe von einem der vorstehend erwähnten Verfahren (siehe EP-A-826 745), abgedeckt.

**[0020]** Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wendet wässrige Tintenzusammensetzungen an, worin die verwendeten plättchenförmigen Teilchen SiO<sub>z</sub>, insbesondere SiO<sub>2</sub><sup>-</sup>, beschichtete Aluminiumflocken darstellen.

**[0021]** Die SiO<sub>z</sub>, insbesondere SiO<sub>2</sub><sup>-</sup>, beschichteten Aluminiumflocken sind im Allgemeinen Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von mindestens 2 µm, insbesondere von > 2 bis 20 µm, bevorzugt von 3 bis 15 µm und besonders bevorzugt 5 bis 15 µm. Die Dicke der Pigmente ist im Allgemeinen von 30 nm bis 0,5 µm, insbesondere 30 bis 500 nm und vor allem 40 bis 300 nm, wobei die Teilchen einen Aluminiumkern mit zwei im Wesentlichen parallelen Seiten aufweisen, wobei der Abstand zwischen den Seiten die kürzeste Achse des Kerns ist, und mit einer SiO<sub>2</sub>-Schicht, die auf jene parallelen Seiten oder die gesamte Oberfläche aufgetragen ist, und gegebenenfalls weitere Schichten. Die weiteren Schichten können auf die parallelen Seiten oder auf die gesamte Oberfläche aufgetragen sein. Die Dicke der Aluminiumschicht ist im Allgemeinen 10 nm bis 150 nm, insbesondere 10 nm bis 100 nm und vor allem 30 bis 60 nm. Die Dicke der SiO<sub>z</sub>-Schicht ist im Allgemeinen 10 nm bis 175 nm, insbesondere 15 nm bis 100 nm und vor allem 15 bis 80 nm.

**[0022]** Zum Beispiel umfassen die plättchenförmigen Aluminiumteilchen:

eine Aluminiumschicht mit einer oberen Fläche, einer Bodenfläche und mindestens einer Seitenfläche, und mit einer Dicke von 30 nm bis 60 nm, insbesondere 30 bis 50 nm; und eine SiO<sub>z</sub>-Schicht mit 0,95 ≤ z ≤ 2,0, insbesondere 1,1 ≤ z ≤ 2,0, vor allem 1,4 ≤ z ≤ 2,0 und am bevorzugtesten z = 2 auf jeder der oberen und Bodenflächen, jedoch nicht an der mindestens einen Seitenfläche mit einer Dicke von 15 bis 80 nm, insbesondere 10 bis 25 nm. Die Aluminiumflocken haben einen mittleren Durchmesser von mindestens 2 µm, insbesondere von > 2 bis 20 µm, vor allem 3 bis 15 µm und am meisten bevorzugt 5 bis 15 µm.

**[0023]** Die erfindungsgemäßen Aluminiumflocken sind nicht von gleichmäßiger Form. Trotzdem werden der Abkürzung halber die Flocken als einen "Durchmesser" aufweisend bezeichnet. Die Aluminiumflocken haben einen hohen ebenen Parallelismus und eine definierte Dicke in dem Bereich von ±30%, insbesondere ±10%, der mittleren Dicke. Die Aluminiumflocken haben eine Dicke von 60 bis 220 nm, insbesondere 50 bis 100 nm. Es ist gegenwärtig bevorzugt, dass der Durchmesser der Flocken in einem bevorzugten Bereich von > 2 bis 20 µm mit einem bevorzugteren Bereich von etwa 3–15 µm liegt. Somit ist das Aspektverhältnis der erfindungsgemäßen Flocken in einem bevorzugten Bereich von etwa 9 bis 335 mit einem besonders bevorzugten Bereich von etwa 30 bis 300.

**[0024]** Wenn die SiO<sub>2</sub>-Schicht auf die Aluminiumflocken durch ein nass-chemisches Verfahren aufgetragen wird, wie zum Beispiel in DE-A-19501307, US 5 763 086, DE-A-44 05 492 (Beispiel 1, Tetraethoxysilan), DE-A-44 37 752 (CVD-Verfahren, gasförmige Phase, Zersetzung von Organosiliziumverbindungen), DE-C-44 14 079 (CVD-Verfahren, Zersetzung von Siliziumverbindungen, die Stickstoff enthalten, jedoch keine Alkanoyloxyreste, insbesondere Zersetzung von 3-Aminopropyltriethoxysilan), US 2 885 366 (Wasserglaslösung), beschrieben, wird die gesamte Oberfläche der Aluminiumflocken mit einer SiO<sub>2</sub>-Schicht bedeckt.

**[0025]** Vorzugsweise werden die SiO<sub>z</sub>-beschichteten (0,95 ≤ z ≤ 2,0) Aluminiumflocken durch ein Verfahren (siehe zum Beispiel US 6 270 840, WO00/18978, WO02/090613, WO03/90613) erhalten, welches die nachstehenden Schritte umfasst:

- Dampfabscheidung eines Trennmittels auf einen (beweglichen) Träger, um eine Trennmittelschicht herzustellen,
- Dampfabscheidung einer SiO<sub>y</sub>-Schicht (0,95 ≤ y ≤ 1,80) auf der Trennmittelschicht,
- Dampfabscheidung von einer Aluminiumschicht auf einer SiO<sub>y</sub>-Schicht, erhalten in Schritt b),

- d) Dampfabscheidung von einer  $\text{SiO}_y$ -Schicht ( $0,95 \leq y \leq 1,80$ , insbesondere  $1,00 \leq y \leq 1,80$ , vor allem  $1,10 \leq y \leq 1,50$ ) auf der Aluminiumschicht, die in Schritt c) erhalten wurde,
- e) Auflösung der abzutrennenden Schicht des Mittels in einem Lösungsmittel und
- f) Abtrennung der  $\text{SiO}_y$ -beschichteten Aluminiumflocken von dem Lösungsmittel.

**[0026]** Das vorstehend erwähnte Verfahren erzeugt verfügbare  $\text{SiO}_y$ -beschichtete Aluminiumflocken mit einem hohen Grad an ebenem Parallelismus und einer definierten Dicke in dem Bereich von  $\pm 10\%$ , vorzugsweise  $\pm 5\%$ , der mittleren Dicke.

**[0027]** Zerkleinerung der Fragmente des Films zu Pigmentgröße kann zum Beispiel durch Mittel von Ultraschall oder durch mechanische Mittel unter Anwendung von Hochgeschwindigkeitsrührern in einem flüssigen Medium oder nach Trocknen der Fragmente in einer Luftstrahlmühle mit einem rotierenden Sieb bewirkt werden. In Abhängigkeit davon, ob die Pigmentzerkleinerung in einem flüssigen Medium oder in dem trockenen Zustand ausgeführt wird, wird Passivierung der freien Metallocberflächen des Aluminiumpigments entweder während des Zerkleinerungsverfahrens oder nach dem Verfahren mit Mitteln von einem der vorstehend erwähnten Verfahren ausgeführt.

**[0028]** Weiterhin haben Interferenzpigmente, die gemäß der Erfindung bevorzugt sind, welche in Analogie zu dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellt werden können, die nachstehende Schichtstruktur: dünne, halbopake Metallschicht (Chrom, Nickel)/dielektrische Schicht ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )/reflektierende Metallschicht (Aluminium)/dielektrische Schicht/dünne, halbopake Metallschicht, insbesondere Chrom/ $\text{SiO}_2$ /Aluminium/ $\text{SiO}_2$ /Chrom und Chrom/ $\text{MgF}_2$ /Aluminium/ $\text{MgF}_2$ /Chrom (US 5 059 245);

TM'TMTM'T oder TM'TM'T, worin M' eine halbtransparente Metallschicht, insbesondere eine Aluminium- oder auf Aluminium basierende Metallschicht, darstellt, T ein transparentes Dielektrikum mit niedrigem Brechungsindex darstellt und M eine stark reflektierende, opake Aluminium- oder auf Aluminium basierende Schicht, insbesondere  $\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$  und  $\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$  (US 3 438 796), darstellt.

**[0029]** Bevorzugung wird der Anwendung von Pigmenten mit der nachstehenden Schichtstruktur gegeben:

- (a3)  $\text{SiO}_z$ , insbesondere  $\text{SiO}_2$ ,
- (a2)  $\text{SiO}_x$ , worin  $0,03 \leq x < 0,95$ , insbesondere  $0,05 \leq x \leq 0,50$ , vor allem  $0,10 \leq x \leq 0,30$ ,
- (a1) ein Kern, bestehend aus einem im Wesentlichen transparenten oder metallisch reflektierenden Material, und
- (a2)  $\text{SiO}$ , worin  $0,03 \leq x < 0,95$ , insbesondere  $0,05 \leq x \leq 0,50$ , vor allem  $0,10 \leq x \leq 0,30$ ,
- (a3)  $\text{SiO}_z$ , insbesondere  $\text{SiO}_2$ , oder
- (a4) eine Beschichtung, die aus beliebigem gewünschtem festem Material der Zusammensetzung besteht, das von jener der Beschichtung (a3) verschieden ist,
- (a3)  $\text{SiO}_z$ , insbesondere  $\text{SiO}_2$ ,
- (a2)  $\text{SiO}_x$ , worin  $0,03 \leq x \leq 0,95$ , insbesondere  $0,05 \leq x \leq 0,50$ , vor allem  $0,10 \leq x \leq 0,30$ ,
- (a1) ein Kern, bestehend aus einem im Wesentlichen transparenten oder metallisch reflektierenden Material, und
- (a2)  $\text{SiO}_x$ , worin  $0,03 \leq x \leq 0,95$ , insbesondere  $0,05 \leq x \leq 0,50$ , vor allem  $0,10 \leq x \leq 0,30$ ,
- (a3)  $\text{SiO}_z$ , insbesondere  $\text{SiO}_2$ ,
- (a4) eine Beschichtung, die aus beliebigem gewünschtem festem Material der Zusammensetzung besteht, die von jener der Beschichtung verschieden ist (a3).

**[0030]** Wenn der Kern aus einem metallisch reflektierenden Material besteht, ist das Material vorzugsweise ausgewählt aus Ag, Al, Au, Cu, Cr, Ge, Mo, Ni, Si, Ti, Zn, Legierungen davon, Graphit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MoS}_2$ . Spezielle Bevorzugung wird Al gegeben.

**[0031]** Wenn der Kern aus einem transparenten Material besteht, ist das Material vorzugsweise ausgewählt aus Glimmer,  $\text{SiO}$ , worin  $1,10 \leq y \leq 2,0$ , insbesondere  $1,40 \leq y \leq 2,0$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Gemische. Besonders bevorzugt ist Siliziumdioxid.

**[0032]** Das Material der Beschichtung (a4) ist vorzugsweise ein dielektrisches Material mit einem "hohen" Brechungsindex, das heißt, einem Brechungsindex größer als etwa 1,65, vorzugsweise größer als etwa 2,0, besonders bevorzugt größer als etwa 2,2, das auf die gesamte Oberfläche des Silizium/Siliziumoxidsubstrats aufgetragen wird. Für ein solches dielektrisches Material sind Zinksulfid ( $\text{ZnS}$ ), Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ), Zirconiumoxid ( $\text{ZrO}_2$ ), Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), Kohlenstoff, Indiumoxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), Indiumzinnoxid (ITO), Tantalpentoxid ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Ceroxid ( $\text{CeO}_2$ ), Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), Europiumoxid ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), Eisenoxide, wie Eisen(II)/Eisen(III)oxid ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Eisen(III)oxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Hafniumnitrid (HfN), Hafniumcarbid (HfC), Hafniumoxid ( $\text{HfO}_2$ ),

Lanthanoxid ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ), Neodymoxid ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), Praseodymoxid ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ), Samariumoxid ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ), Antimontrioxid ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), Siliziummonoxide ( $\text{SiO}$ ), Selentrioxid ( $\text{Se}_2\text{O}_3$ ), Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ), Wolframtrioxid ( $\text{WO}_3$ ) oder Kombinationen davon Beispiele. Das dielektrische Material ist vorzugsweise ein Metalloxid, wobei es möglich ist, dass das Metalloxid ein einzelnes Oxid oder ein Gemisch von Oxiden ist, mit oder ohne absorbierende Eigenschaften, zum Beispiel  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  oder  $\text{CuO}$ , oder ein Gemisch davon, wobei  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  besonders bevorzugt sind.

**[0033]** Es ist möglich, Pigmente zu erhalten, die in der Farbe intensiver und transparenter sind, durch Auftragen auf das Obere der Beschichtung (a4) insbesondere die  $\text{TiO}_2$ -Schicht eines Metalloxids von niedrigem Brechungsindex, wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder ein Gemisch davon, vorzugsweise  $\text{SiO}_2$  (WO93/08237).

**[0034]** Zusätzliche Beschichtungen können in einer an sich bekannten Weise für den Zweck der Stabilisierung bezüglich Bewitterung und Licht aufgetragen werden.

**[0035]** Die Metalloxidschichten werden vorzugsweise durch ein nass-chemisches Verfahren aufgetragen, wobei es in dem Zusammenhang möglich ist, die nass-chemischen Beschichtungstechniken, die für die Herstellung von Perlglanzpigmenten entwickelt wurden, anzuwenden; Techniken dieser Art werden zum Beispiel in DE-A-14 67 468, DE-A-19 59 988, DE-A-20 09 566, DE-A-22 14 545, DE-A-22 15 191, DE-A-22 44 298, DE-A-23 13 331, DE-A-25 22 572, DE-A-31 37 808, DE-A-31 37 809, DE-A-31 51 343, DE-A-31 51 354, DE-A-31 51 355, DE-A-32 11 602 und DE-A-32 35 017, DE-A-19 59 988, WO93/08237 und WO 98/53001 oder noch in weiteren Patentdokumenten und anderen Veröffentlichungen beschrieben.

**[0036]** Zum Beschichten werden die Substratteilchen in Wasser suspendiert, und eines oder mehrere hydrolysierbare Metallsalze werden bei einem pH-Wert zugesetzt, der für die Hydrolyse geeignet ist und derart ausgewählt ist, dass die Metalloxide und/oder Metalloxidhydrate direkt auf die Teilchen, ohne beliebige Fälle von Sekundärausfällung, ausgefällt werden. Der pH-Wert wird gewöhnlich durch gleichzeitige abgemessene Zufügung einer Base oder Alkali konstant gehalten. Die Pigmente werden anschließend abgetrennt, gewaschen und getrocknet, und, falls erwünscht, calciniert, wobei die Calcinierungstemperatur möglicherweise hinsichtlich der besonderen Beschichtung optimiert wird. Falls erwünscht, können nach Auftragung der einzelnen Beschichtungen die Pigmente abgetrennt werden, getrocknet, und, falls erwünscht, vor dem Resuspendieren für die Auftragung von weiteren Schichten durch Ausfällung calciniert werden (vgl. US 6 132 873).

**[0037]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat das Pigment die nachstehende Schichtstruktur:  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z$ , insbesondere  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z$ , insbesondere  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_z/\text{TiO}_2$ , insbesondere  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  oder  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , insbesondere  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , worin  $0,03 \leq x < 0,95$ , insbesondere  $0,05 \leq x \leq 0,50$  und  $0,95 \leq z \leq 2,0$ , insbesondere  $1,10 \leq z \leq 2,0$ .

**[0038]** Die  $\text{SiO}_z$ -Schichten werden vorzugsweise durch Erhitzen eines vorzugsweise stöchiometrischen Gemisches von feinem Silizium- und Quarz-( $\text{SiO}_2$ )-Pulver in einem zum Beispiel in DE-C-43 42 574 und in US 6 202 591 beschriebenen Verdampfer auf mehr als 1300°C unter einem Hochvakuum erhalten. Das Reaktionsprodukt ist Siliziummonoxidgas, das unter Vakuum direkt auf den passierenden Träger gerichtet ist, wo er als  $\text{SiO}_y$  kondensiert wird, worin  $1 \leq y \leq 1,8$ , insbesondere, worin  $1,1 \leq y \leq 1,5$ . Ausgenommen unter einem Ultra-hochvakuum, kondensiert unter industriellem Vakuum von einigen  $10^{-2}$  Pa verdampftes  $\text{SiO}$  immer als  $\text{SiO}_y$ , weil Hochvakuumapparaturen immer, im Ergebnis der Gasemission von Oberflächen, Spuren von Wasserdampf enthalten, die mit dem leicht reaktiven  $\text{SiO}$  bei der Verdampfungstemperatur reagieren. Die  $\text{SiO}_y$ -Schichten können zu  $\text{SiO}_2$ -Schichten mit Hilfe von oxidativer Wärmebehandlung umgewandelt werden. Für den Zweck bekannte Verfahren sind verfügbar. Luft oder ein weiteres, Sauerstoff enthaltendes Gas wird für einige Stunden durch die ebenen, parallelen Körper in der Form von loser Material oder einer Wirbelschicht bei einer Temperatur von mehr als 200°C, vorzugsweise mehr als 400°C und insbesondere 500 bis 1000°C, geleitet.

**[0039]** Wenn unter industriellem Vakuum für einige  $10^{-2}$  Pa, wird  $\text{Si}$ , anstelle von  $\text{SiO}$ , verdampft, Siliziumoxide, die einen geringer als äquimolaren Sauerstoffgehalt aufweisen, werden erhalten, das heißt, zu  $\text{SiO}_x$ , worin  $0,03 \leq x < 0,95$ , insbesondere  $0,05 \leq x \leq 0,5$ , noch spezieller  $0,1 \leq x \leq 0,3$ , die erstaunlicherweise hohe Stabilität gegen Oxidation zusammen mit einem hohen Brechungsindex aufweisen, auch in dünnen Schichten. Diese  $\text{SiO}_x$ -Schichten haben einen natürlichen Oxidfilm in dem Bereich von ungefähr 2 nm. Das Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff bei 150 bis 500°C, vorzugsweise von 175 bis 300°C, ergibt in unerwarteter Weise eine sehr dünne, zum Beispiel ungefähr 20 nm dicke, oberflächliche Siliziumdioxidschicht, die ein sehr bequemes

Verfahren zur Herstellung von Strukturen mit der Schichtsequenz  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ , worin  $1,0 \leq z \leq 2,0$ , insbesondere  $1,1 \leq x \leq 2,0$ , darstellt. Wenn dickere Siliziumdioxidschichten erwünscht sind, können sie in herkömmlicher Weise, wie vorstehend mit Hilfe von Dampfabscheidung von  $\text{SiO}_y$  und oxidativer Wärmebehandlung davon beschrieben, hergestellt werden.

**[0040]** Die gemäß der Erfindung und in EP-B-803 549 und PCT/EP03/09296 beschriebenen, angewendeten Pigmente sind im Allgemeinen Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von mindestens 2  $\mu\text{m}$ , insbesondere von > 2 bis 20  $\mu\text{m}$ , spezieller von 3 bis 15  $\mu\text{m}$ . Die Dicke der Pigmente ist im Allgemeinen von 20 nm bis 1,5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 200 bis 500 nm, wobei die Teilchen einen Kern, vorzugsweise aus  $\text{SiO}_2$  oder Aluminium, aufweisen, mit zwei im Wesentlichen parallelen Flächen, wobei der Abstand zwischen den Flächen die kürzeste Achse des Kerns ist, und eine  $\text{SiO}_x$ -Schicht, aufgetragen auf jene parallelen Flächen, aufweist und gegebenenfalls weitere Schichten. Die weiteren Schichten können parallel zu den Flächen oder zu der gesamten Oberfläche aufgetragen werden.

**[0041]** Die Pigmente werden gemäß der in EP-B-803 549 und PCT/EP03/09296 beschriebenen Verfahren hergestellt. Die Zerkleinerung und das Sieben der Pigmente wird mit Hilfe von herkömmlichen Verfahren, zum Beispiel Ultraschall, Vermahlen unter Verwendung von Hochgeschwindigkeitsrührern, Lufttrennung, Sieben usw., ausgeführt.

**[0042]** Die Dicke der  $\text{SiO}_x$ -Schicht ist im Allgemeinen von 5 bis 200 nm, vorzugsweise 5 bis 100 nm. Die Dicke der  $\text{SiO}_2$ -Schicht ist im Allgemeinen 1 bis 500 nm, vorzugsweise von 100 bis 350 nm.

**[0043]** Die Dicke der Schicht (a4), insbesondere eine  $\text{TiO}_2$ -Schicht, ist im Allgemeinen 1 bis 200 nm, vorzugsweise 10 bis 150 nm.

**[0044]** Durch Anwenden der in EP-B-803 549 und PCT/EP03/09296 beschriebenen Pigmente in Tintenzusammensetzungen ist es möglich, Tintenzusammensetzungen mit einem metallischen Aussehen oder mit einer Farbe, die sich gemäß dem Blickwinkel ändert ("Flopeffekt"), zu erhalten.

**[0045]** Vorzugsweise haben die  $\text{SiO}_x$ -Schichten,  $\text{SiO}_2$ -Schichten und Schichten (a4), die im Spiegelbild zu dem Kern angeordnet sind, Al oder  $\text{SiO}_2$ , in jedem Fall die gleiche Schichtdicke. In einer weiteren Anordnung der Erfindung kann die tragende Schicht von beiden Seiten durch Metalloxide umgeben sein, die eine verschiedene Schichtdicke aufweisen.

**[0046]** Die vorliegende Erfindung betrifft auch wässrige Tintenzusammensetzungen, worin die verwendeten Pigmente jene sind, die in PCT/EP03/02196 beschrieben werden. Das heißt, es werden in den Zusammensetzungen Pigmente verwendet, die umfassen

- (a) einen Kern, der im Wesentlichen aus einem oder mehreren Siliziumoxiden ( $\text{SiO}_x$ -Schicht) besteht, wobei das mittlere Molverhältnis von Sauerstoff zu Silizium von 0,03 bis < 0,95 ist,
- (b) gegebenenfalls eine  $\text{SiO}_z$ -Schicht, worin  $0,95 \leq z \leq 2,0$ , insbesondere  $1,1 \leq y \leq 2,0$ , vor allem  $1,4 \leq y \leq 2,0$ , insbesondere eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht,
- (c) gegebenenfalls eine Schicht  $D^M$  mit einer Transparenz von 50 bis 100% und einem komplexen Brechungsindex  $\tilde{N} = n + ik$ , der der Bedingung

$$\sqrt{n^2 + k^2} \geq 1,5$$

bei der Wellenlänge der maximalen sichtbaren Reflexion der Teilchen genügt, die im Wesentlichen aus Kohlenstoff, einer organischen Verbindung, einem Metall, einem Dielektrikum oder einem Gemisch davon zusammengesetzt ist, und die entweder auf dem Oberen von dem Kern, oder, wenn eine  $\text{SiO}_z$ -Schicht vorliegt, getrennt von dem Kern durch die  $\text{SiO}_z$ -Schicht vorliegt.

**[0047]** In der Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Pigment, wovon die Teilchen einen mittleren Durchmesser von mindestens 2  $\mu\text{m}$ , insbesondere von > 2 bis 20  $\mu\text{m}$  und spezieller von 3 bis 15  $\mu\text{m}$ , aufweisen. Die Dicke der Pigmente ist im Allgemeinen von 20 nm bis 1,5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 200 bis 500 nm. Die Teilchen haben einen Kern  $\text{SiO}_x$  mit zwei im Wesentlichen parallelen Flächen, wobei der Abstand zwischen den Flächen die kürzeste Achse des Kerns ist, und gegebenenfalls mit Schichten  $\text{SiO}_z$  und/oder  $D^M$ , die auf jene parallelen Flächen oder auf die gesamte Oberfläche aufgetragen werden, worin

- der Kern  $\text{SiO}_x$  eine Dicke von 20 bis 350 nm und  $0,03 \leq x < 0,95$  aufweist;
- die  $\text{SiO}_z$ -Schicht, die auf den Kern aufgetragen wird, eine Dicke von 2 nm bis 500 nm aufweist, und
- die Schicht  $D^M$ , die eine Transparenz von 50 bis 100% und einen komplexen Brechungsindex  $\tilde{N} = n + ik$ , der der Bedingung

$$\sqrt{n^2 + k^2} \geq 1,5$$

bei einer Wellenlänge von maximaler sichtbarer Reflexion der Teilchen genügt, hat eine Dicke von 5 nm bis 300 nm.

**[0048]** Der komplexe Brechungsindex  $\tilde{n}$  (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82. Ausgabe, Seiten 12–133) kann zum Beispiel durch Ellipsometrie (R. M. A. Azzam & N. M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, North Holland, New Amsterdam 1997) bestimmt werden. Die Schichten  $\text{SiO}_z$  und/oder  $D^M$  sind vorzugsweise symmetrisch um den Kern  $S^D$  angeordnet, wobei beide bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung und Stöchiometrie und ihrer Dicken, eine Symmetrieebene aufweisen, die parallel zu der Ebene des größten Durchmessers ist. Zusätzlich zu den wahlweisen Schichten  $\text{SiO}_z$  und/oder  $D^M$  können beliebige gewünschte weitere Schichten auch vorliegen. Vorzugsweise umfassen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Teilchen mit mindestens einer Schicht  $\text{SiO}_z$  oder  $D^M$ , insbesondere Teilchen mit mindestens einer Schicht  $\text{SiO}_z$  und insbesondere auch jene mit einer Schicht  $\text{SiO}_z$  und einer Schicht  $D^M$ . Bevorzugung wird folglich vor allem den Teilchen der nachstehenden Schichtsequenzen gegeben:  
 $\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z$ , insbesondere  $\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  und  $D^M/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/D^M$ , insbesondere  $D^M/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/D^M$ .

**[0049]** Das Silizium in dem Kern ist im Allgemeinen gebunden an 3 bis 95 Atom% Sauerstoff, insbesondere an 5 bis 50 Atom% Sauerstoff, spezieller 10 bis 30 Atom% Sauerstoff, pro 100 Atom% Silizium. Die Dicke der  $\text{SiO}_z$ -Schicht ist mindestens gleich der Dicke von der natürlichen Oxidschicht von ungefähr 2 nm und ist vorzugsweise 10 bis 350 nm dick. Die Dicke der Schicht  $D^M$  ist insbesondere 20 bis 200 nm und spezieller 30 bis 100 nm.

**[0050]** Verwendbare Materialien für die Schicht  $D^M$  schließen zum Beispiel Metalle, wie Ag, Al, Au, Cu, Co, Cr, Fe, Ge, Mo, Nb, Ni, Si, Ti, V, Legierungen davon, anorganische oder organische Pigmente oder Färbemittel, Graphit und Verbindungen, die ähnlich zu Graphit sind, wie in EP-A-982 376 offenbart, Metalloxide, wie  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  oder  $\text{CuO}$  und auch Gemische davon, ein. Die Schicht  $D^M$  kann jedoch auch zum Beispiel aus einem beliebigen von den vielen dielektrischen Materialien bestehen, deren spezifischer Widerstand gemäß der herkömmlichen Definition mindestens  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  ist, was gleichfalls dem Fachmann sehr gut bekannt ist. Die Transparenz der Schicht  $D^M$  ist in vorteilhafter Weise mindestens 50%, entsprechend einer Reflektivität von maximal 50%. Bei einem Metall wird der Fachmann wissen, wie dies mit Hilfe von geeigneten dünnen Schichten zu erreichen ist, zum Beispiel bis zu ungefähr 3 nm Al oder Au oder bis zu ungefähr 10 nm Co oder Cu. In dem Fall von farblosen oder gefärbten dielektrischen Stoffen sind größere Dicken möglich.

**[0051]** Siliziumoxide mit einem weniger als äquimolarem Sauerstoffgehalt ( $\text{SiO}_x$ , worin  $0,03 \leq x < 0,95$ , insbesondere  $0,03 \leq x \leq 0,5$ , vor allem  $0,1 \leq x \leq 0,3$ ) haben erstaunlich hohe Stabilität gegen Oxidation, zusammen mit einem hohen Brechungsindex, auch in dünnen Schichten. Hydrolyse oder Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff bei 150 bis 500°C, vorzugsweise 200 bis 300°C, ergibt in unerwarteter Weise eine sehr dünne, zum Beispiel ungefähr 20 nm dicke, überkritische Siliziumdioxidschicht, was ein sehr zweckmäßiges Verfahren zur Herstellung von Strukturen mit der Schichtsequenz  $\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  ist. Wenn dickere Siliziumdioxidschichten erwünscht sind, können sie in herkömmlicher Weise analog zu dem Verfahren des Einschubsbeispiels von WO00/43565 mit Hilfe von Dampfabscheidung von Siliziummonoxid und anschließender Wärmebehandlung hergestellt werden. Es ist darin vorteilhaft, dass die Schicht von Siliziumoxid nahe unter dem Siliziummonoxid liegt und mit weniger als äquimolarem Sauerstoffgehalt unverändert verbleibt. Weitere Schichten können anschließend aufgetragen werden zu Strukturen mit der Schichtsequenz  $\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ , um zum Beispiel  $D^M/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/D^M$  zu erhalten, was besonders zweckmäßig durch nass-chemische Auftragung einer Schicht  $D^M$  auf Strukturen mit der Schichtfolge  $\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  hergestellt werden kann.

**[0052]** Zum Dampfabscheiden wird in vorteilhafter Weise der Kern von metallischem Silizium verwendet, der nicht von hoher Reinheit sein muss. Das heißt, Verunreinigungen können vorliegen, zum Beispiel Elemente der Hauptgruppen 13, 14 und 15 und/oder Übergangselemente, wie Fe, Al, Ge, Sn und/oder Sb. Die Schichten  $\text{SiO}_z$  oder  $D^M$  können zum Beispiel durch Dampfabscheidung in ähnlicher Weise, in dem Fall – für symmetrische Strukturen – beginnt die Dampfabscheidung mit der Schicht  $D^M$  oder  $\text{SiO}_z$ , auf die der Kern und dann eine weitere Schicht  $\text{SiO}_z$  oder  $D^M$  dampfgeschieden werden, hergestellt werden. Wenn die Schichten  $\text{SiO}_z$  und  $D^M$  beide erwünscht sind, erfolgt das Verfahren zum Beispiel wie hierin vorstehend beschrieben.

**[0053]** Gemäß der Ausführungsform wird spezielle Bevorzugung Pigmenten mit der nachstehenden Schichtstruktur gegeben:

(b2)  $\text{SiO}_z$ -Schicht, insbesondere  $\text{SiO}_2$ -Schicht,

- (b1)  $\text{SiO}_x$ -Kern, worin  $0,03 \leq x < 0,95$ ,
- (b2)  $\text{SiO}_z$ -Schicht, insbesondere  $\text{SiO}_2$ -Schicht, oder
- (b3) Schicht D<sup>M</sup>, insbesondere  $\text{TiO}_2$ ,
- (b2)  $\text{SiO}_z$ -Schicht, insbesondere  $\text{SiO}_2$ -Schicht,
- (b1)  $\text{SiO}_x$ -Kern, worin  $0,03 \leq x < 0,95$ ,
- (b2)  $\text{SiO}_z$ -Schicht, insbesondere  $\text{SiO}_2$ -Schicht,
- (b3) Schicht D<sup>M</sup>, insbesondere  $\text{TiO}_2$ .

**[0054]** Die Materialien für die Schicht D<sup>M</sup> sind im Allgemeinen ausgewählt aus Metallen, wie Ag, Al, Au, Cu, Co, Cr, Fe, Ge, Mo, Nb, Ni, Si, Ti, V, Legierungen davon, anorganischen oder organischen Pigmenten oder Färbemitteln, Graphit und Verbindungen, die ähnlich zu Graphit sind, Metalloxide, wie  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  oder  $\text{CuO}$ , und Gemischen davon. Die Schicht D<sup>M</sup> besteht vorzugsweise aus  $\text{TiO}_2$ .

**[0055]** In sehr wertvollen Anwendungen, zum Beispiel Kraftfahrzeugdecklacken, ist es zum Beispiel möglich, dass die Wetterbeständigkeit mit Hilfe von zusätzlicher Schutzschicht von 2 bis 250 nm Dicke (vorzugsweise 10 bis 100 nm Dicke), von einem anorganischen Dielektrikum von  $n_D \leq 1,6$  (wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}(\text{OH})_2$  usw.) erhöht wird.

**[0056]** Die plättchenförmigen Teilchen der vorliegenden Erfindung sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden: DE-A-19844357, EP-A-990 715, US 5 135 812, US 6 270 840, WO93/08237, WO00/18978, WO01/57287, EP-A-803 549, PCT/EP03/02196 und PCT/EP03/09296.

**[0057]** Die plättchenförmigen Teilchen können auch selbst oder in Kombination mit organischen und anorganischen Pigmenten und Färbemitteln verwendet werden. Wenn zum Beispiel Flocken mit der Struktur  $\text{SiO}_x$  (45 nm)/ $\text{SiO}_z$  (240 nm)/ $\text{SiO}_x$  (45 nm) ( $x = 0,3 \pm 10\%$ ) ( $z = 1 \pm 10\%$ ) und ein schwarzes Färbemittel, zum Beispiel IRGASPERSE® Black R-W (Ciba Spezialitätenchemie AG), zur Herstellung einer Tintenzusammensetzung verwendet werden, dann wird, wenn die Tinte auf ein Absorptionsmittelpapier aufgetragen wird, eine brillante hellblaue Färbung mit Flop zu Rot erhalten.

**[0058]** Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen enthalten im Allgemeinen 0,1 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gewichtsprozent, Pigment (oder Färbemittel).

**[0059]** Als Komponente (B) umfassen die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen üblicherweise Dispersantien, zum Beispiel in Wasser lösliche Dispersantien, die auf einem oder mehreren Kondensationsprodukten von Arylsulfonsäure und Formaldehyd (B1) oder auf einem oder mehreren in Wasser löslichen, alkoxilierten Phenolen (B2), nichtionischen Dispersantien (B3) oder polymeren Säuren (B4) basieren.

**[0060]** Die Dispersantien (B1), denen Bevorzugung gegeben wird, sind Kondensationsprodukte mit einem maximalen Sulfonsäuregruppengehalt von 40 Gewichtsprozent.

**[0061]** Die Kondensationsprodukte (B1) sind durch Sulfonierung von aromatischen Verbindungen, wie Naphthalin selbst oder Naphthalin enthaltenden Gemischen, und anschließender Kondensation mit Formaldehyd von den gebildeten Arylsulfonsäuren erhältlich.

**[0062]** Arylsulfonsäuren, die besonders geeignet sind, umfassen gewöhnlich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäuren, worin das Verhältnis von dem  $\alpha$ -Isomer zu dem  $\beta$ -Isomer gewöhnlich 20:1 bis 1:8, insbesondere 10:1 bis 1:5, ist.

**[0063]** Als die zugesetzte Carbonsäure gibt es geeignete aromatische Carbonsäuren oder Derivate davon, wie Naphthalincarbonsäure, Naphthalinsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Benzoesäure, Trimellitsäure, Phenylessigsäure, Phenoxyessigsäure, Salicylsäure, p-Hydroxybenzoësäure, Diphenylessigsäure, m-Hydroxybenzoësäure, Benzoltetracarbonsäure und Säureanhydride, wie Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid oder Naphthalinanhydrid.

**[0064]** Geeignete langketige aliphatischen Carbonsäuren sind insbesondere gesättigte oder olefinisch ungesättigte, lineare oder verzweigte aliphatische Monocarbonsäuren mit 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18, Kohlenstoffatomen von natürlichem oder synthetischem Ursprung, zum Beispiel höhere Fettsäuren, wie Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure, oder synthetisch hergestellte Carbonsäuren, wie 2-Ethylhexansäure, Isononansäure oder Isotridecansäure.

**[0065]** Auch von Interesse sind Gemische von Anhydriden, Gemische von Carbonsäuren, Gemische von Salzen der Carbonsäuren, die in Betracht kommen, und auch Gemische von Carbonsäuren und Anhydriden.

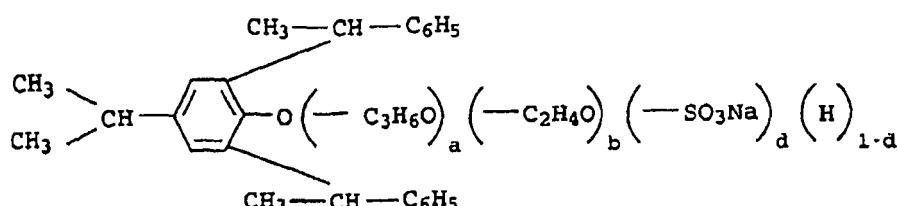
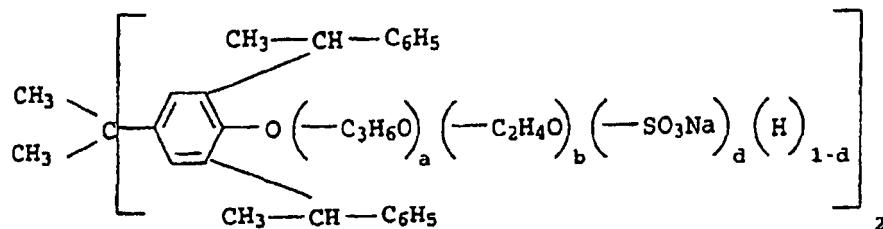
**[0066]** Besonders bevorzugt ist Natriumbenzoat, Natriumphenylacetat, Natriumsalicylat, Natrium-4-hydroxybenzoat, Natriumterephthalat, Natrium-2-hydroxy-3-naphthalin-carboxylat, Naphthalin-1-carbonsäure, Phthalsäureanhydrid oder Benzoësäure. Dispersantien (B1) sind insbesondere bevorzugt für die erfindungsgemäß Tintenzusammensetzungen, enthaltend:

50 bis 97 Gewichtsprozent, insbesondere 70 bis 95 Gewichtsprozent, Arylsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensationsprodukte und

3 bis 50 Gewichtsprozent, insbesondere 5 bis 30 Gewichtsprozent, aromatische oder langkettige aliphatische Carbonsäuren, deren Salze oder Anhydride, oder Gemische davon.

**[0067]** Die Dispersantien (B1) sind bekannt und werden zum Beispiel in US 5 186 846 und DE-A-19727767 beschrieben.

**[0068]** Als Dispersantien (B2) sind die alkoxylierten Phenole der Formel I oder II



bevorzugt, worin

a 0 bis zu im Durchschnitt 125 ist,

b im Durchschnitt 37 bis 250 ist, wobei, wenn b > 37, das Verhältnis von b:a mindestens 1:1 ist, und

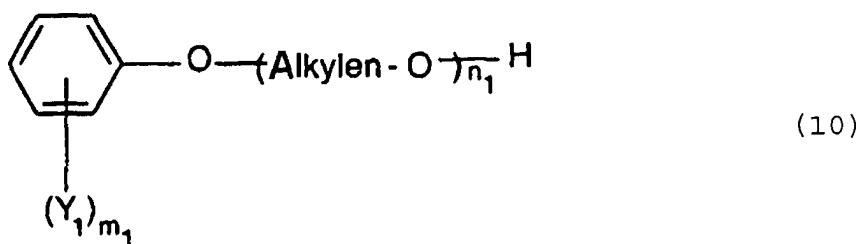
d 0 oder 1 ist,

oder Gemische davon.

**[0069]** Besonders bevorzugt sind Dispersantien (B2), worin a 0 bis zu im Durchschnitt 2,5 ist, b im Durchschnitt 37 bis 250 ist und d 0 bis im Durchschnitt 0,5 ist. Spezielle Bevorzugung wird Dispersantien (B2) gegeben, worin a 0 bis im Durchschnitt 2,5 ist, b im Durchschnitt 50 bis 100 ist und d im Durchschnitt 0,5 ist.

**[0070]** Die Dispersantien (B2) sind bekannt und werden zum Beispiel in US 4 218 218 und DE-A-19727767 beschrieben.

**[0071]** Geeignete nichtionische Dispersantien (B3) sind insbesondere Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der Alkylenoxidaddukte der Formel



worin  $\text{Y}_1$   $\text{C}_{1-\text{C}_{12}}$ -Alkyl, Aryl oder Aralkyl darstellt,  
"Alkylen" einen Ethylenrest oder Propylenrest darstellt und

$m_1$ , 1 bis 4 ist und  $n_1$ , 4 bis 50 ist,

- Addukten von Alkylenoxid mit gesättigten oder ungesättigten ein- bis sechswertigen aliphatischen Alkoholen, Fettsäuren, Fettaminen, Fettamiden, Diaminen oder Sorbitanestern,
- Alkylenoxid-Kondensationsprodukten (Blockpolymere)
- Polymerisationsprodukten von Vinylpyrrolidon, Vinylacetat oder Vinylalkohol und
- Co- oder Terpolymeren von Vinylpyrrolidon mit Vinylacetat und/oder Vinylalkohol.

**[0072]** Bevorzugte Alkylenoxidaddukte sind

- ein Alkylenoxidadditionsprodukt von 1 bis 100 Mol Alkylenoxid, zum Beispiel Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, mit 1 Mol von einem aliphatischen Monoalkohol mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, von einem drei- bis sechswertigen aliphatischen Alkohol, oder von einem Phenol, unsubstituiert oder substituiert mit Alkyl, Phenyl,  $\alpha$ -Tolylethyl, Benzyl,  $\alpha$ -Methylbenzyl oder mit  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl;
- ein Alkylenoxidadditionsprodukt von 1 bis 100 Mol, vorzugsweise 2 bis 80 Mol, Ethylenoxid, worin einzelne Ethylenoxideinheiten ersetzt sein können durch substituierte Epoxide, wie Styroloxid und/oder Propylenoxid, mit höheren ungesättigten oder gesättigten Monoalkoholen, Fettsäuren, Fettaminen oder Fettamiden mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen;
- ein Alkylenoxidadditionsprodukt, vorzugsweise ein Ethylenoxid/Propylenoxidaddukt mit Ethylendiamin;
- ein ethoxylierter Sorbitanester mit langkettigen Estergruppen, zum Beispiel Polyoxyethylen/Sorbitanmonolaurat mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten oder Polyoxyethylen/Sorbitantrioleat mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten.

**[0073]** Bevorzugte Alkylenoxid-Kondensationsprodukte sind Addukte von Ethylenoxid mit Polypropylenoxid (so genannte EO-PO-Blockpolymere) und Addukte von Propylenoxid mit Polyethylenoxid (so genannte Reverse-EO-PO-Blockpolymere).

**[0074]** Spezielle Bevorzugung wird Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymeren gegeben, worin das Molekulargewicht der Polypropylenoxidbase 1700 bis 4000 ist und worin der Ethylenoxidgehalt in dem Gesamt molekül 30 bis 80%, insbesondere 60 bis 80%, ist.

**[0075]** Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wendet polymere Säuren (B4) an, die sowohl als Dispersantien als auch Bindemittel wirken. Beispiele für solche Verbindungen werden nachstehend angeführt:

- (a) Polyacrylsäure und Copolymer ("Copol") davon, wie Copol.-(Styrol/Acrylsäure), Copol.-(Acrylsäuree-thylester/Acrylsäure), Copol.-(Ethylen/Vinylacetat/Acrylsäure), Copol.-(MMA/HEGAc/Acrylsäure), Copol.-(Styrol/MMA/Acrylsäure), Copol.-(Styrol/MMA/PEGAc/Acrylsäure);
- (b) Polymethacrylsäure und Copolymer davon, wie Copol.-(Styrol/Methacrylsäure), Copol.-(Acrylsäuree-thylester/Methacrylsäure), Copol.-(Ethylen/Vinylacetat/Methacrylsäure), Copol.-(MMA/HA/EGAc/Methacrylsäure), Copol.-(Methacrylsäurebenzylester/Triethylenglycol/Methacrylsäure), Copol.-(Styrol/MMA/Methacrylsäure), Copol.-(Styrol/MMA/PEGAc/Methacrylsäure);
- (c) Styrol-Maleinsäure-Copolymer, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer; und auch
- (d) Polyvinylbenzoësäure (PVBA) und Copolymer davon, wie Copol.-(MMA/HA/Vinylbenzoësäure), Copol.-(MMA/HA/PEGAc/Vinylbenzoësäure) und Copol.-(MMA/EA/PEGAc/Vinylbenzoësäure) (siehe zum Beispiel US 6 417 249).

**[0076]** Eine große Anzahl an polymeren Säuren sind kommerziell erhältlich. Beispiele schließen die polymeren Säuren ein, die von BYK Chemie Co. unter den Handelsnamen Disperbyk® 110, 111, 180, 181, 182, 183, 184 und 190 und BYK 380 und 381 erhältlich sind. Weitere polymere Säuren sind von Zeneca Co. unter den Handelsnamen Neocryl® BT175, BT520, TX-K 14, A6037, XK12, K990 und BT44 erhältlich.

**[0077]** In der Ausführungsform umfasst die wässrige Tintenzusammensetzung

- a) metallische oder nichtmetallische, anorganische plättchenförmige Teilchen,
- b) eine Polymersäure, insbesondere Disperbyk® 190, die sowohl als ein Dispersionsmittel als auch als ein Bindemittel wirkt.

**[0078]** Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen enthalten im Allgemeinen 0,1 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, Dispersant (B).

**[0079]** Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten als Komponente (C) ein Bindemittel, das vorzugsweise durch Strahlung härtbar ist. Gemäß der Erfindung sind solche Bindemittel jene, die durch Hochenergiestrahlung härtbar sind, das heißt, elektromagnetische Strahlung, insbesondere von 220 bis 450 nm

(UV-Strahlung) oder Elektronenstrahlen. Sowohl freie radikalisch polymerisierbare als auch kationisch polymerisierbare Bindemittelkomponenten und auch Gemische davon sind geeignet.

**[0080]** Solche Bindemittelsysteme sind im Allgemeinen bekannt und werden zum Beispiel in Chemistry & Technology von UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, SITA Technology, London (1991), in The Printing Ink Manual, Vierte Ausgabe, Van Nostrand Reinhold (International), London (1989), UV & EB Curing Formulation for Printing Inks and Paints, SITA Technology, London (1984), und in der Firmenschrift Vinyl Ethers, The Innovative Challenge, BASF Aktiengesellschaft (1997), beschrieben.

**[0081]** Acrylatgruppen enthaltende, Vinylgruppen enthaltende und/oder Epoxidgruppen enthaltende Monomere, Prepolymere und Polymere und Gemische davon können als Beispiele für geeignete Bindemittelkomponenten (C) erwähnt werden.

**[0082]** Acrylatgruppen enthaltende Bindemittelkomponenten (C) sind insbesondere auf Acrylat basierende oder Methacrylat basierende Prepolymere, wobei Acrylatverbindungen besonders geeignet sind. Bevorzugte (Meth)acrylatverbindungen enthalten im Allgemeinen 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10 und vor allem 2 bis 6, copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen. Das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel) von den (Meth)acrylatverbindungen ist vorzugsweise 15 000, insbesondere unter ≤ 5000, und spezieller von 180 bis 3000 g/Mol (bestimmt durch Gel-Permeations-Chromatographie, unter Verwendung von Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als 1 Elutionsmittel).

**[0083]** Wie (Meth)acrylatverbindungen, können zum Beispiel (Meth)acrylate und insbesondere Acrylate von mehrwertigen Alkoholen, insbesondere jene, die, neben dem Enthalten von Hydroxylgruppen, keine weiteren funktionellen Gruppen enthalten, oder möglicherweise Ethergruppen enthalten, erwähnt werden. Beispiele für solche Alkohole sind zweiwertige Alkohole, wie Ethylenglycol, Propylenglycol und die höheren kondensierten Vertreter davon, zum Beispiel Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol und Tripropylenglycol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglycol, alkoxylierte phenolische Verbindungen, wie ethoxylierte und propoxylate Bisphenole, Cyclohexandimethanol, dreiwertige Alkohole, und Alkohole mit höherer Valenz, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Ditrimethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit, und die entsprechenden alkoxylierten Alkohole, insbesondere ethoxylierte und propoxylate Alkohole.

**[0084]** Weitere (Meth)acrylatverbindungen, die erwähnt werden können, sind Polyester(meth)acrylate, die die (Meth)acrylate von Polyesterolen darstellen; sie können gesättigt oder ungesättigt sein. Die Polyesterole, die infrage kommen, sind zum Beispiel jene, die durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit Polyolen, vorzugsweise Diolen, hergestellt werden können.

**[0085]** Polyester(meth)acrylate können in einer Vielzahl von Schritten oder in einem Schritt, wie in EP-A-279 303 beschrieben, aus (Meth)acrylsäure, Polycarbonsäure und Polyol hergestellt werden. Die Acrylatverbindungen können weiterhin Epoxy- oder Urethan(meth)acrylate sein. Epoxy(meth)acrylate schließen zum Beispiel jene ein, die durch Reaktion von epoxidierten Olefinen, oder Mono-, Di- oder Polyglycidylethern, wie Diglycidylether von Bisphenol A, mit (Meth)acrylsäure erhältlich sind. Urethan(meth)acrylate sind insbesondere Reaktionsprodukte von Hydroxylalkyl(meth)acrylaten mit Poly- oder Diisocyanaten. Erwähnt werden können auch Melaminacrylate und Silikonacrylate.

**[0086]** Die Acrylatverbindungen können auch nichtionisch modifiziert (zum Beispiel ausgestattet mit Aminogruppen) oder ionisch modifiziert (zum Beispiel ausgestattet mit Säuregruppen oder Ammoniumgruppen) sein und können in Form von wässrigen Dispersionen oder Emulsionen (zum Beispiel EP-A-704 469, EP-A-12 339) verwendet werden.

**[0087]** Weiterhin können die lösungsmittellosen Acrylatpolymere mit so genannten reaktiven Verdünnungsmitteln vermischt werden, um die gewünschte Viskosität zu erhalten.

**[0088]** Geeignete reaktive Verdünnungsmittel schließen zum Beispiel Vinylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere N-Vinylverbindungen, wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und N-Vinylformamid, und Vinylether, wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, tert-Butyl-, Amyl-, 2-Ethylhexyl-, Dodecyl-, Octadecyl- und Cyclohexylvinylether, Ethylenglycolmono- und -divinylether, Di-, Tri- und Tetraethylenglycolmono- und -divinylether, Polyethylenglycoldivinylether, Ethylenglycolbutylvinylether, Triethylenglycolmethylvinylether, Polyethylenglycolmethylvinylether, Butandiolmono- und -divinylether, Hexandiolmono- und -divinylether, Cyclohexandimethanolmono- und -divinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Aminopropylvinylether, Diethylamino-

thylvinylether und Polytetrahydrofurandivinylether, Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylstearat und Vinyllaurat, und aromatische Vinylverbindungen, wie Vinyltoluol, Styrol, 2- und 4-Butylstyrol und 4-Decylstyrol, sowie Acrylat enthaltende Monomere, wie Phenoxyethylacrylat, tert-Butylcyclohexylacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglycoldiacrylat und Trimethylolpropantriacylat, ein. Es ist auch möglich, dass Vinylgruppen enthaltende Verbindungen direkt als kationisch polymerisierbare Bindemittelkomponente (C) verwendet werden.

**[0089]** Andere geeignete Bindemittelkomponenten (C) sind Epoxygruppen enthaltende Verbindungen, wie Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, epoxidiertes Polybutadien, epoxidiertes Sojabohnenöl, (3',4'-Epoxcyclohexylmethyl)-3,4-epoxycyclohexancarboxylat und Glycidylether, zum Beispiel Butandioldiglycidylether, Hexandioldiglycidylether, Diglycidylether von Bisphenol A und Pentaerythritdiglycidylether, wobei die gleichzeitige Anwendung von kationisch polymerisierbaren Monomeren, zum Beispiel ungesättigten Aldehyden und Ketonen, Dienen, wie Butadien, aromatischen Vinylverbindungen, wie Styrol, N-substituierten Vinylaminen, wie Vinylcarbazol, und cyclischen Ethern, wie Tetrahydrofuran, gleichfalls möglich ist.

**[0090]** Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten im Allgemeinen 0,1 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 15 Gewichtsprozent, von Bindemittelkomponente (C).

**[0091]** Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können weiterhin, insbesondere, wenn Härtens des Bindemittels durch UV-Strahlung bewirkt werden soll, einen Photostarter (D), der die Polymerisation startet, umfassen.

**[0092]** Für freie radikalische Photopolymerisationsverfahren geeignete Photostarter, d. h. zur Polymerisation von Acrylaten und, falls erwünscht, Vinylverbindungen, schließen zum Beispiel Benzophenon und Benzophe nonderivate, wie 4-Phenylbenzophenon und 4-Chlorbenzophenon, Acetophenonederivate, wie 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, Benzoin und Ben zoinether, wie Methyl-, Ethyl- und Butylbenzoinether, Benzilketale, wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(me thylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Acylphosphinoxide, wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid und Bisacylphosphinoxide, ein.

**[0093]** Für kationische Photopolymerisationsverfahren geeignete Photostarter, d. h. zur Polymerisation von Vinylverbindungen oder Epoxidgruppen enthaltenden Verbindungen, schließen zum Beispiel Aryldiazoniumsalze, wie 4-Methoxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat, Benzoldiazoniumtetrafluoroborat und Toluoldiazoniumtetrafluoroarsenat, Aryljodoniumsalze, wie Diphenyljodoniumhexafluoroarsenat, Arylsulfoniumsalze, wie Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat, Benzol- und Toluolsulfoniumhexafluorophosphat und Bis[4-diphenylsulfonio-phenyl]sulfidbishexafluorophosphat, Disulfone, wie Diphenyldisulfon und Phenyl-4-tolyldisulfon, Diazodisulfone, wie Imidotriflate, Benzointosylate, Isochinoliniumsalze, wie N-Ethoxyisochinoliniumhexafluorophosphat, Phenylpyridiniumsalze, wie N-Ethoxy-4-phenylpyridiniumhexafluorophosphat, Picoliniumsalze, wie N-Ethoxy-2-picoliniumhexafluorophosphat, Ferroceniumsalze und Titanocene, ein.

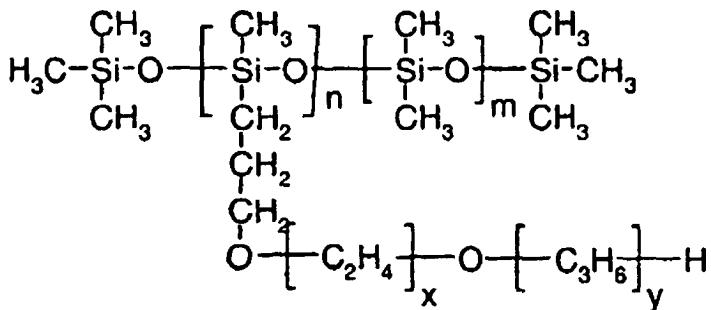
**[0094]** Wenn ein Photostarter (D) in den erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen vorliegt, was gewöhnlich notwendig ist, wenn Härtens des Bindemittels durch UV-Strahlung stattfindet, dann ist der Gehalt davon im Allgemeinen 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 8 Gewichtsprozent. Wenn Wasser die bestimmende Komponente (E) der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen ist, ist sein Gehalt im Allgemeinen 35 bis 90 Gewichtsprozent, vorzugsweise 45 bis 80 Gewichtsprozent. Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen können als zusätzliche Komponente (F) ein Mittel mit einer Wasser zurückhaltenden Wirkung (Feuchthaltemittel), das es besonders geeignet für das Tintenstrahlverfahren macht, aufweisen.

**[0095]** Es gibt in geeigneter Weise als Komponente (F) mehrwertige Alkohole, vorzugsweise unverzweigte und verzweigte C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanole, wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Pentite, wie Arabit, Adonit und Xylit, und Hexite, wie Sorbit, Mannit und Dulcit, wobei spezielle Bevorzugung den C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen, insbesondere Sorbit, gegeben wird. Polyalkylenglycole, die in ihrer Bedeutung auch die Nieder-(di-, -tri- und -tetra-)alkylenglycole einschließen, sind auch als Komponente (F) geeignet. Bevorzugt sind Polyalkylenglycole mit mittlerem Molekulargewicht von 100 bis 1500, wobei Polyethylenglycole mit einem mittleren Molekulargewicht von ≤ 800 besonders bevorzugt sind.

**[0096]** Bevorzugte erfindungsgemäße Tintenzusammensetzungen umfassen als Komponente (F) eine Kombination von mehrwertigem Alkohol und Polyalkylenglycol im Allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 35 Gewichtsprozent, insbesondere 5 bis 25 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung.

**[0097]** Es gibt weiterhin in geeigneter Weise zum Halten der Fluidität der Pigmentzubereitungen der Erfindung in Wasser lösliche Lösungsmittel, die nicht leicht verdampfen, wie N-Methylpyrrolidon, 2-Pyrrolidon und Ethoxylierungsprodukte von Glycerin und Pentaerythrit, die in Mengen von 0 bis 15 Gewichtsprozent zugegeben werden können.

**[0098]** Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen können als weitere Komponente (G) ein Benetzungsmittel, insbesondere ein Polymer der Formel



umfassen,

worin m, n, x und y jeweils ganze Zahlen sind, die den Anteil an wiederkehrenden Einheiten anzeigen. x liegt im Allgemeinen in dem Bereich von 8 bis 60, insbesondere 10 bis 50 und vor allem in dem Bereich von 12 bis 45. y liegt im Allgemeinen in dem Bereich von 2 bis 20, insbesondere in dem Bereich von 3 bis 18 und vor allem in dem Bereich von 5 bis 16.

**[0099]** Das Verhältnis x:y ist im Allgemeinen 10:90 bis 90:10, insbesondere 12:88 bis 80:20 und vor allem von 14:86 bis 75:25. n ist im Allgemeinen in dem Bereich von 3 bis 60, insbesondere 4 bis 40 und vor allem 5 bis 30. m ist im Allgemeinen in dem Bereich von 10 bis 98, insbesondere 15 bis 70 und vor allem von 20 bis 50. Das Verhältnis von n:m ist im Allgemeinen von 2:98 bis 10:90, insbesondere 3:97 bis 15:85 und vor allem 5:95 bis 20:80. Die Werte von x, y, n und m sind derart, dass das Polymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 1200 bis 60 000, insbesondere von 3 000 bis 55 000 und vor allem von 6 000 bis 50 000, aufweist. Polymere der vorstehenden Formel sind kommerziell erhältlich, zum Beispiel TEGOPREN<sup>(R)</sup> 5883 und 5884 (Goldschmidt Chemical Corp., Hopewell, Va.), worin das Verhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid ungefähr 77:23 (Gewicht) ist, das Verhältnis von n:m ungefähr 1:6 ist, und das gewichtsmittlere Molekulargewicht ungefähr 50 000 ist, TEGOPREN<sup>(R)</sup> 5851, 5863, 5852, 5857 und SILWET<sup>(R)</sup> L-7210, L-7220, L-7230, L-7002, L-7500, L-7001, L-7200, L-7280 und L-7087 (Witco Corp., Greenwich, Conn.).

**[0100]** Das Polymer kann in Mengen von 0,2 bis 3 Gewichtsprozent, insbesondere von 0,3 bis 2 Gewichtsprozent, spezieller von 0,5 bis 1,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Tintenzusammensetzung (US 6 124 376), zugegeben werden.

**[0101]** Es wird verständlich, dass die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen weiterhin Hilfsmittel, wie solche, die üblicherweise insbesondere für (wässrige) Tintenstrahlinten und in der Druck- und Beschichtungsindustrie angewendet werden, umfassen. Es können zum Beispiel Konservierungsmittel (wie Glutardialdehyd und/oder Tetramethylolacetylenharnstoff, Antioxidantien, Entgaser/Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Fließverbesserer, Antiabsetzmittel, Glanzverbesserer, Gleitmittel, Anhaftungsförderer, Antihautmittel, Mattierungsmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, hydrophobe Mittel, Licht stabilisierende Additive, Handhabungsverbesserer und Antistatika erwähnt werden. Die Gesamtmenge von solchen Substanzen als eine Komponente der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen ist im Allgemeinen ≤ 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung.

**[0102]** Die Viskosität der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen ist gewöhnlich 1 bis 20 mPa·s, vorzugsweise 2 bis 5 mPa·s. Die Oberflächenspannung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen ist im Allgemeinen 20 bis 70 mN/m. Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen ist im Allgemeinen von 5 bis 11, vorzugsweise von 6 bis 8.

**[0103]** Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen sind zur Verwendung in Aufzeichnungssystemen, in denen die Tinte in Form von Tröpfchen aus einer kleinen Öffnung herausgepresst und auf ein Substrat, insbesondere ein ebenes Substrat, auf dem ein Bild erzeugt wird, gerichtet. Geeignete Aufzeichnungssysteme schließen zum Beispiel kommerziell erhältliche Tintenstrahldrucker zur Verwendung beim Papierbedrucken oder Textilbedrucken ein.

**[0104]** Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen können auf jeden Typ von Substratmaterial gedruckt werden. Als geeignete Substratmaterialien können zum Beispiel erwähnt werden:

- Cellulose-enthaltende Materialien, wie Papier, Pappe, Karton, Holz und hölzerne Materialien, die auch lackiert oder in irgendeiner anderen Weise beschichtet sein können,
- Metallische Materialien, wie Folien, Metallfolien oder Werkstücke aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Zink oder Legierungen von jenen Metallen, die lackiert oder in irgendeiner anderen Weise beschichtet sein können,
- Silikatmaterialien, wie Glas, Porzellan und Keramik, die gleichfalls beschichtet sein können,
- polymere Materialien jeder Art, wie Polystyrol, Polyamide, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Melaminharze, Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polyurethane, Polycarbonate, Polyvinylchlorid und entsprechende Copolymeren und Blockcopolymere,
- Textilmaterialien, wie Fasern, Garne, Zwirne, geknüpfte Waren, Gewebe, Vliese und Fabrikwaren aus Polyester oder aus modifiziertem Polyester, Polyestergemische, Cellulose-enthaltende Materialien, wie Baumwolle, Baumwollgemische, Jute, Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Polyamidgemische, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyester mikrofasern und Glasfaser textilien,
- Leder, sowohl natürliches Leder als auch synthetisches Leder, in Form von glattem, endbehandeltem Leder, Nappaleder oder Velourleder,
- Lebensmittel und Kosmetika.

**[0105]** Als Beispiele von Papier, das mit den erfindungsgemäßen Tinten bedruckt sein kann, kann kommerziell erhältliches Tintenstrahlpapier, Photopapier, Glassinepapier, Kunststoffbeschichtetes Papier, zum Beispiel Epson Tintenstrahlpapier, Epson Photopapier, Epson Glanzpapier, Epson Glanzfilm, HP Spezial Tintenstrahlpapier, Encad Photo Glanzpapier und Ilford Photopapier erwähnt werden. Kunststofffolien, die mit den erfindungsgemäßen Tinten bedruckt werden können, sind zum Beispiel transparent oder trüb/opake. Geeignete Kunststofffolien sind zum Beispiel 3M Transparency-Folie. Bevorzugung wird Glanzpapier, wie zum Beispiel Epson Glanz Papier, gegeben.

**[0106]** Als Textilfasermaterialien kommen insbesondere Stickstoff-enthaltende oder Hydroxylgruppen-enthaltende Fasermaterialien in Betracht, zum Beispiel Textilgewebe, hergestellt aus Cellulose, Seide, Wolle oder synthetischen Polyamiden, insbesondere Seide.

**[0107]** Im Fall des Tintenstrahldruckverfahrens werden einzelne Tröpfchen der Tinte auf ein Substrat aus einer Düse in einer gesteuerten Weise gesprührt. Es ist hauptsächlich das kontinuierliche Tintenstrahlverfahren und das Drop-on-Demand-Verfahren, das für jenen Zweck verwendet wird. Im Fall des kontinuierlichen Tintenstrahlverfahrens werden die Tröpfchen kontinuierlich erzeugt, die zum Druckvorgang nicht erforderlichen Tröpfchen werden in einem Behälter entladen und zurückgeführt. Im Fall des Drop-on-Demand-Verfahrens werden andererseits Tröpfchen, wie erwünscht, erzeugt und zum Drucken verwendet; das heißt, die Tröpfchen werden nur erzeugt, wenn für den Druckvorgang gefordert.

**[0108]** Die Herstellung der Tröpfchen kann zum Beispiel mit Hilfe eines Piezotintenstrahlkopfes oder durch thermische Energie (Bubble-Jet) bewirkt werden. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist Drucken mit Hilfe eines Piezotintenstrahlkopfes bevorzugt, jedoch Bevorzugung wird auch dem Drucken gemäß dem kontinuierlichen Tintenstrahlverfahren gegeben.

**[0109]** Anschließendes Härt(en) des Bindemittels, das den Druck fixiert, kann in üblicher Weise durch die Anwendung von Wärme oder Hochenergiestrahlung ausgeführt werden. Für den Zweck wird der Druck entweder unter einer Inertgasatmosphäre (zum Beispiel Stickstoff) mit Elektronen (Elektronenstrahlhärt(en)) oder mit elektromagnetischer Hochenergiestrahlung, vorzugsweise in einem Wellenlängenbereich von 220 bis 450 nm, bestrahlt. Die ausgewählten Lichtintensitäten sollten an die Härtungsrate angepasst werden, um den Abbau des Färbemittels zu vermeiden. Bei einer Lampenausgangsleistung von 120 bis 240 W/cm kann die Härtungsrate zum Beispiel bis zu 100 m/min, in Abhängigkeit von der Konzentration und der Beschaffenheit des Photostarters, betragen.

**[0110]** Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen zeichnen sich als Tintenstrahlinten durch insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften, insbesondere gutes Fließverhalten aus, und ergeben Drucke mit einem hohen Echtheitsgrad gegen Licht und Wasser.

**[0111]** Die die erfindungsgemäßen Tintenstrahlinten umfassenden Effektpigmente sind auch für das Bereitstellen von sichtbaren, nicht kopierbaren Markierungen auf Dokumenten verwendbar, um anzuseigen, dass sie

Originaldokumente sind. "Nicht kopierbar" soll bedeuten, dass nach herkömmlichen Kopiertechniken, wie Photokopieren, Einstellen und erneutem Drucken, Farbkopieren und dergleichen, eine gegebene Eigenschaft nicht kopiert werden kann und die gleiche Eigenschaft im Wesentlichen den gleichen Weg verleiht. Zum Beispiel, wenn eine Markierung oder ein Bild eine Eigenschaft aufweist, die mehrfach gefärbtes Licht reflektiert, oder eine richtungsmäßig abhängige, lichtreflektierende Eigenschaft nach Farbkopieren aufweist, wird die kopierte Markierung oder das Bild nicht die gleiche Eigenschaft verleihen. Auch wenn das Bild unter Verwendung des gleichen Druckerstifts und der gleichen Tinte eingescannt und bedruckt wird, wird das Muster des reflektierten Lichts innerhalb der Kopie unvermeidlich verschieden sein von dem exakten Muster von reflektiven Teilchen, die nicht dupliziert werden. Folglich ist die vorliegende Erfindung auch auf ein Verfahren zur Herstellung eines Dokuments als einem Original gerichtet, umfassend: Bereitstellen eines ein Bild enthaltenden Dokuments, das als original markiert sein soll; und Tintenstrahlen einer wässrigen Tintenstrahlflüssigkeit gemäß der vorliegenden Erfindung auf das Dokument.

**[0112]** Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Sofern nicht anders ausgewiesen, sind Temperaturen in Grad Celsius angegeben, Teile sind Gewichtsteile und Prozentsätze sind Gewichtsprozentsätze. Die Beziehung zwischen Gewichtsteilen und Volumenteilen ist die gleiche wie jene zwischen Kilogramm und Litern.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

**[0113]** Eine Schicht von ungefähr 50 nm NaCl wird auf einen metallischen Träger in einer Vakuumkammer bei einem Druck von weniger als ungefähr  $10^{-2}$  Pa bei etwa 900°C Dampf abgeschieden. Dann werden bei dem gleichen Druck die nachstehenden Materialien nacheinander Dampf-abgeschieden: SiO (als Reaktionsprodukt von Si und SiO<sub>2</sub> bei 1350 bis 1550°C), Al (bei 1400 bis 1500°C) und SiO, wobei ein Film mit einer Schichtstruktur SiO/Al/SiO auf dem Metallband herstellt wird. Das Trennmittel wird dann in Wasser gelöst, wonach Flocken von dem Substrat wegkommen. Bei Atmosphärendruck wird die erhaltene Suspension durch Filtration aufkonzentriert und einige Male mit deionisiertem Wasser gespült, um vorliegende Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> Ionen zu entfernen.

**[0114]** Dem folgen die Schritte des Trocknens und Erhitzen der ebenen parallelen SiO/Al/SiO-Strukturen in Form des lockeren Materials bei 500°C für zwei Stunden in einem Ofen, durch den Luft, erhitzt auf 500°C, geleitet wird. Beim Erhitzen der Plättchen wird die SiO-Schicht in eine SiO<sub>2</sub>-Schicht umgewandelt. Nach Kühlen werden Zerkleinern und Graduieren durch Luftsieben ausgeführt. Die erhaltenen SiO<sub>2</sub> (40 nm)/Al (100 nm)/SiO<sub>2</sub> (40 nm)-Flocken werden dann vermahlen, um Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 10 µm zu bilden, die mit Hilfe von Elektronen-Mikroskopie gemessen werden.

**[0115]** Die vorstehend erwähnten SiO<sub>2</sub> (40 nm)/Al (100 nm)/SiO<sub>2</sub> (40 nm)-Flocken werden verwendet, um eine Tintenzusammensetzung der nachstehend angezeigten Formulierung herzustellen:

Komponente	Menge [g]
SiO <sub>2</sub> (40 nm)/Al (100 nm)/SiO <sub>2</sub> (40 nm)-Flocken	0,13
Tegopren <sup>(R)</sup> 5840 (Goldschmidt Chemical Corp., Hopewell, Va.)	0,036
Disperbyk <sup>(R)</sup> 190 (BYK Chemie Co.)	0,709
Glycerin	2,045
Wasser	4,82

**[0116]** Die Tinte kann dann einfach durch Schütteln dispergiert werden, da die SiO<sub>2</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>-Flocken leicht in auf Wasser basierenden Systemen dispergierbar sind.

#### Anwendungsbeispiel 1

**[0117]** Die in Beispiel 1 erhaltene Tintenzusammensetzung wird auf ein kommerziell erhältliches Tintenstrahlpapier unter Verwendung eines Drop-on-Demand-Tintenstrahldruckers gedruckt. Die Drucke haben ein metallisches Aussehen.

**[0118]** Durch Verarbeiten, wie in Beispiel 1 ausgewiesen, jedoch unter Verwendung, anstelle von SiO<sub>2</sub> (40 nm)/Al (100 nm)/SiO<sub>2</sub> (40 nm)-Flocken, der nachstehend in der Tabelle angeführten Flocken, werden gleich-

falls Drucke mit einem metallischen Aussehen, Farbflop, einer hohen Farbbrillanz und/oder einer hohen Tönungskraft erhalten.

PCT/EP03/9296, Beispiel	Flocken Nr.	Zusammensetzung
1a	C-1	$\text{SiO}_{0,2}$ (45 nm)/ $\text{SiO}_2$ (160 nm)/ $\text{SiO}_{0,2}$ (45 nm) matt-oranges Pulver mit einem goniochromatischen Effekt
1b	C-2	$\text{SiO}_{0,2}$ (45 nm)/ $\text{SiO}_2$ (240 nm)/ $\text{SiO}_{0,2}$ (45 nm) matt-blau-grünes Pulver mit einem goniochromatischen Effekt
1c	C-3	$\text{SiO}_{0,2}$ (45 nm)/ $\text{SiO}_2$ (260 nm)/ $\text{SiO}_{0,2}$ (45 nm) glänzendes blau-grünes Pulver mit einem goniochromatischen Effekt
1d	C-4	$\text{SiO}_{0,2}$ (45 nm)/ $\text{SiO}_2$ (280 nm)/ $\text{SiO}_{0,2}$ (45 nm) glänzendes grünes Pulver mit einem goniochromatischen Effekt
1e	C-5	$\text{SiO}_{0,2}$ (45 nm)/ $\text{SiO}_2$ (440 nm)/ $\text{SiO}_{0,2}$ (45 nm) glänzendes gelb-grünes Pulver mit einem goniochromatischen Effekt

EP-B-803 549, Beispiel	Flocken Nr.	Zusammensetzung
35	D-1	$\text{SiO}_2$ (100 nm)/ $\text{SiO}_{0,41}$ (100 nm)/Al (50 nm)/ $\text{SiO}_{0,41}$ (100 nm)/ $\text{SiO}_2$ (100 nm) brillant gelbes Pulver mit einem metallischen Effekt
37	D-2	$\text{SiO}_{0,82}$ (100 nm)/Al (50 nm)/ $\text{SiO}_{0,82}$ (100 nm) matt-oranges Pulver mit einem metallischen Effekt

### Anwendungsbeispiel 2

**[0119]** Flocken mit der Struktur  $\text{SiO}_x$  (45 nm)/ $\text{SiO}_y$  (240 nm)/ $\text{SiO}_x$  (45 nm) mit einem maximalen Plättchen-durchmesser von 20  $\mu\text{m}$  werden verwendet, um eine Tintenzusammensetzung der nachstehend angezeigten Formulierung herzustellen:

Komponente	Menge [g]
$\text{SiO}_x$ (45 nm)/ $\text{SiO}_y$ (240 nm)/ $\text{SiO}_x$ (45 nm) ( $x = 0,3 \pm 10\%$ ) ( $y = 1 \pm 10\%$ )	0,150
Tegopren <sup>(R)</sup> 5840	0,030
Disperbyk <sup>(R)</sup> 190	0,543
IRGASPERSE <sup>(R)</sup> Black R-W <sup>1)</sup>	2,816
Wasser	3,499

<sup>1)</sup> Schwarzer, flüssiger Metallkomplexfarbstoff von Ciba Spezialitätenchemie AG

**[0120]** Das Effektpigment wird für etwa 5 Minuten mit Hilfe eines Ultraschallbades dispergiert. Die Tinte wird auf ein absorbierendes Papier aufgetragen, was eine brillante hellblaue Färbung mit Flop zu Rot ergibt. Die Flocken werden durch Sieben der Flocken mit einem maximalen Plättchendurchmesser von 20  $\mu\text{m}$  erhalten, die nach Vermahlen mit Hilfe einer vibrierenden Siebemaschine "Analysette 3", Modell PRO (Fritsch), unter Verwendung von Mikro-Präzisionssieben von 100  $\phi$ , gemäß ISO 3310-3, mit Öffnungsgrößen von 5  $\mu\text{m}$  (Bodensieb) und 20  $\mu\text{m}$  (Decksieb), erhalten werden. Die Größengraduierung der Flocken ist durch die Maschengrößen des Decksiebs (20  $\mu\text{m}$ ) und von dem aufnehmenden Sieb (5  $\mu\text{m}$ ) gekennzeichnet.

### Anwendungsbeispiel 3

**[0121]** Flocken mit der Struktur  $\text{SiO}_2$  ( $15 \pm 5$  nm)/Al ( $35 \pm 5$  nm)/ $\text{SiO}_2$  ( $15 \pm 5$  nm) mit einem mittleren Teilchen-durchmesser von 3 bis 10  $\mu\text{m}$  werden verwendet, um die Tintenzusammensetzung der nachstehend angezeigten Formulierung herzustellen:

Komponente	Gewichtsprozent
SiO <sub>2</sub> (15 ± 5 nm)/Al (35 ± 5 nm)/SiO <sub>2</sub> (15 ± 5 nm)	1,37
Tegopren <sup>(R)</sup> 5840	0,77
Disperbyk <sup>(R)</sup> 190	2,73
2-Propanol	5,69
Betainhydrat	3,66
Glycerin	15,96
DF66 <sup>®</sup> (Air Products Ltd.; Antischaumadditiv auf Silikonbasis)	0,30
2-Pyrrolidon	3,67
Wasser	65,85

**[0122]** Die erhaltene Tintenzusammensetzung wird auf ein kommerziell erhältliches Tintenstrahlpapier unter Verwendung eines Drop-on-Demand-Tintenstrahldruckers gedruckt. Die Drucke haben ein metallisches Aussehen.

### Patentansprüche

1. Wässrige Tintenzusammensetzung für das Tintenstrahldruckverfahren, die umfasst

- a) metallische oder nicht-metallische, anorganische plättchenförmige Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 2 µm, wobei die plättchenförmigen Teilchen Pigmente darstellen, die umfassen
  - (a1) einen Kern, bestehend aus einem im Wesentlichen transparenten oder metallisch reflektierenden Material, und
  - (a2) mindestens eine Beschichtung, die im Wesentlichen aus einem oder mehreren Siliziumoxiden (SiO<sub>x</sub>-Schicht) besteht, wobei das mittlere Molverhältnis von Sauerstoff zu Silizium 0,03 bis < 0,95 ist, oder wobei die plättchenförmigen Teilchen Aluminiumflocken, beschichtet mit SiO<sub>z</sub>, sind, worin 0,95 ≤ z ≤ 2,0, insbesondere 1,1 ≤ z ≤ 2,0, vor allem 1,4 ≤ z ≤ 2,0,
- b) ein Dispersionsmittel (dispergierendes Mittel) und
- c) ein Bindemittel.

2. Wässrige Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Pigment die nachstehende Schichtstruktur aufweist:

- (a3) SiO<sub>z</sub>, insbesondere SiO<sub>2</sub>,
- (a2) mindestens eine Beschichtung, die im Wesentlichen aus einem oder mehreren Siliziumoxiden besteht, wobei das mittlere Molverhältnis von Sauerstoff zu Silizium 0,03 bis < 0,95 ist,
  - (a1) einen Kern, bestehend aus einem im Wesentlichen transparenten oder metallisch reflektierenden Material, und
  - (a2) mindestens eine Beschichtung, die im Wesentlichen aus einem oder mehreren Siliziumoxiden besteht, wobei das mittlere Molverhältnis von Sauerstoff zu Silizium 0,03 bis < 0,95 ist,
- (a3) SiO<sub>z</sub>, insbesondere SiO<sub>2</sub>, oder
- (a4) eine Beschichtung, die aus beliebigem gewünschtem festem Material besteht, wobei die Zusammensetzung davon sich von jener der Beschichtung (a3) unterscheidet,
- (a3) SiO<sub>z</sub>, insbesondere SiO<sub>2</sub>,
- (a2) mindestens eine Beschichtung, die im Wesentlichen aus einem oder mehreren Siliziumoxiden besteht, wobei das mittlere Molverhältnis von Sauerstoff zu Silizium 0,03 bis < 0,95 ist,
  - (a1) einen Kern, bestehend aus einem im Wesentlichen transparenten oder metallisch reflektierenden Material, und
  - (a2) mindestens eine Beschichtung, die im Wesentlichen aus einem oder mehreren Siliziumoxiden besteht, worin das mittlere Molverhältnis von Sauerstoff zu Silizium 0,03 bis < 0,95 ist,
- (a3) SiO<sub>z</sub>, insbesondere SiO<sub>2</sub>,
- (a4) eine Beschichtung, die aus beliebigem gewünschtem festem Material besteht, wobei die Zusammensetzung davon sich von jener der Beschichtung (a3) unterscheidet.

3. Wässrige Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, worin die plättchenförmigen Teilchen Glanzpigmente darstellen, umfassend

- (a) einen Kern, der im Wesentlichen aus einem oder mehreren Siliziumoxiden (SiO<sub>x</sub>-Schicht) besteht, wobei das mittlere Molverhältnis von Sauerstoff zu Silizium 0,03 bis < 0,95 ist,
- (b) gegebenenfalls eine SiO<sub>z</sub>-Schicht, worin 0,95 ≤ z ≤ 2,0, insbesondere 1,1 ≤ z ≤ 2,0, vor allem 1,4 ≤ z ≤ 2,0,

insbesondere eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht,

(c) gegebenenfalls eine Schicht  $D^M$  mit einer Transparenz von 50 bis 100% und einem komplexen Brechungsindex  $\tilde{N} = n + ik$ , die der Bedingung

$$\sqrt{n^2 + k^2} \geq 1,5$$

bei der Wellenlänge der maximalen sichtbaren Reflexion der Teilchen genügt, die im Wesentlichen aus Kohlenstoff, einer organischen Verbindung, einem Metall, einem Dielektrikum oder einem Gemisch davon zusammengesetzt ist, und die entweder auf dem Oberen von dem Kern, oder, wenn eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht vorliegt, getrennt von dem Kern durch die  $\text{SiO}_2$ -Schicht vorliegt.

4. Wässrige Tintenzusammensetzung nach Anspruch 3, worin das Glanzpigment die nachstehende Schichtstruktur aufweist:  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z$ , insbesondere  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z$ , insbesondere  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , insbesondere  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_z/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  oder  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , insbesondere  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , worin  $0,03 \leq x < 0,95$  und  $0,95 \leq z \leq 2,0$ , insbesondere  $1,40 \leq z \leq 2,0$ .

5. Wässrige Tintenzusammensetzung nach Anspruch 3, worin das Glanzpigment die nachstehende Schichtstruktur aufweist:

- (b2)  $\text{SiO}_z$ -Schicht, insbesondere  $\text{SiO}_2$ -Schicht,
- (b1)  $\text{SiO}_x$ -Kern, worin  $0,03 \leq x < 0,95$ ,
- (b2)  $\text{SiO}_z$ -Schicht, insbesondere  $\text{SiO}_2$ -Schicht, oder
- (b3) Schicht  $D^M$ , insbesondere  $\text{TiO}_2$ ,
- (b2)  $\text{SiO}_z$ -Schicht, insbesondere  $\text{SiO}_2$ -Schicht,
- (b1)  $\text{SiO}_x$ -Kern, worin  $0,03 \leq x < 0,95$ ,
- (b2)  $\text{SiO}_z$ -Schicht, insbesondere  $\text{SiO}_2$ -Schicht,
- (b3) Schicht  $D^M$ , insbesondere  $\text{TiO}_2$ .

6. Wässrige Tintenzusammensetzung nach Anspruch 4, worin die Materialien für die Schicht  $D^M$  ausgewählt sind aus Metallen, wie Ag, Al, Au, Cu, Co, Cr, Fe, Ge, Mo, Nb, Ni, Si, Ti, V, Legierungen davon, anorganischen oder organischen Pigmenten oder Färbemitteln, Graphit und Verbindungen ähnlich zu Graphit, Metalloxiden oder -sulfiden, wie  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  oder  $\text{CuO}$  und Gemischen davon.

7. Verfahren zum Drucken eines ebenen Substrats gemäß dem Tintenstrahldruckverfahren, das Bedrucken des Substrats mit einer wässrigen Tintenzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen