

(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
1. Juli 2010 (01.07.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/072388 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

B41M 3/00 (2006.01) **C09D 11/00** (2006.01)
B41M 5/52 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/009175

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Dezember 2009 (21.12.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08 022 228.4 22. Dezember 2008 (22.12.2008) EP
09 007 912.0 17. Juni 2009 (17.06.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MONDI UNCOATED FINE & KRAFT PAPER GMBH** [AT/AT]; Kelsensrasse 7, A-1032 Wien (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHALKHAMMER, Thomas** [AT/AT]; Kasten Nr. 105, A-3072 Kasten (AT). **PALKOVITS, Roland** [AT/AT]; Hans Otto Stagl Gasse 7/4, A-2700 Wiener Neustadt (AT). **KORNHERR, Andreas** [AT/AT]; Katharinengasse 16/3/23, A-1100 Wien (AT).

(74) Anwalt: **LANDGRAF, Elvira**; Schulfeld 26, A-4210 Gallneukirchen (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: METHOD FOR THE COLOUR-IMPARTING INSCRIBING OF SURFACES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR FARBGEBENDEN BESCHRIFTUNG VON OBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to a reactive ink-jet printing method for implementation on substrates such as paper, board, corrugated cardboard, films, injection or compression moulded plastics parts, metal, ceramic surfaces, paint coats or corrosion protection layers, characterized in that the substrates are coated with a polyphenol, and a reactive ink composed of at least one dissolved metal salt selected from the group consisting of the compounds of iron, molybdenum, tungsten and titanium is reacted by ink-jet printing on or in the surface of the stated substrates, to form a stable colour complex which is immediately perceptible to the human eye, and the invention also relates to suitable coated materials and to a writing system for the implementation of the method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein reaktives Tintenstrahl-druckverfahren zur Durchführung auf Substraten wie Papier, Pappe, Wellkartons, Folien, spritz- oder druckgegossenen Kunststoffteile, Metall, keramischen Oberflächen, Lackschichten oder Korrosionsschutzschichten, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrate mit einem Polyphenol beschichtet werden, und eine reaktive Tinte bestehend aus zumindest einem gelösten Metallsalz gewählt aus der Gruppe der Verbindungen von Eisen, Molybdän, Wolfram und Titan durch Tintenstrahl-druck an oder in der Oberfläche der genannten Substrate zur Reaktion gebracht wird, wodurch ein stabiler für das menschliche Auge sofort erkennbarer Farbkomplex gebildet wird, sowie geeignete beschichtete Materialien und ein Schreibsystem zur Durchführung des Verfahrens.



WO 2010/072388 A2

Verfahren zur farbgebenden Beschriftung von Oberflächen

Die Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur farbgebenden Beschriftung von Oberflächen. Die Erfindung beschreibt ein reaktives Färbeverfahren, das für Tintenstrahl- (Inkjet)-Bedruckung verwendet werden kann, und aus zumindest zwei nicht gemischten Komponenten besteht – eine auf oder im zu beschriftenden Material und eine im Drucker bzw. dessen Vorratstank, die zum Zwecke der Beschriftung mittels Inkjet auf das zu beschriftende Material aufgebracht wird und unter Farbänderung insbesondere Farbvertiefung reagiert.

Stand der Technik

Bekannt sind reaktive Tinten (GB1469437, 1977-04-06, OZALID CO LTD; LANDAU R von Ink OZALID CO Ltd), die, wenn sie auf einer alkalischen Oberfläche gebracht werden, aus einer Vorstufe einen farbigen Ausdruck liefern. Eine wässrige Lösung enthält ein Eisen- oder Titanchelat, eine Polyhydroxyverbindung (Tannin, Pyrocatechol, Pyrogallol, Gallussäure oder wasserlösliche Derivate), Ascorbinsäure und das Natriumsalz der Chromotropsäure. Eine typische Tinte enthält Wasser, Eisenammoniumoxalat, Eisen-EDTA, Titankaliumoxalat, Oxalsäure, Zitronensäure, Tannin, das Natriumsalz der Chromotropsäure, Pyrogallol, Ascorbinsäure, Pyrocatechol, Ethylenglycol und Sorbitol.

Bekannt sind unsichtbare Tinten (GB1292831, 1972-10-11, MEREDITH CORP (US) und FR2028486 (A1) und DE1946393 (A1)) mit einer phenolischen oder enolischen Gruppe, die mit einem oxidierenden Metallion reagiert, um damit eine Farbbildung zu erreichen. Dazu gemischt werden ein Bindemittel und ein Träger (Lösungsmittel). Die reaktive Komponente ist z.B. Gallussäure, Propylgallat, Acetoacetat, Phenol, Resorcin, Kresol, Vanillin, Guajakol oder Zinkresorzinat. Als Entwickler dienen Eisensalze, oxidierende Metallsalze, Zitronensäure oder Bleiionen und Kongorot oder Ylenolorange. Als Bindemittel dienen

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Polyvinylpyrrolidon, Cellulosehydroxypropoxyether oder Polyamid. Träger sind Glycole, Glycolether, Ester and Etheralkohole. Optional Zusatzstoffe sind Fluorophore z.B. Methylumbelliferon, Zitronensäure, Füllstoffe z.B. Silica oder Silikate, Antioxidantien und UV-Stabilisatoren z.B. 2,4-Dihydroxybenzophenon. Bekannt sind auch andere unsichtbare Tinten z.B. (GB1350930, 1974-04-24, DICK CO AB auch NL7103180 (A), FR2084649 (A5), DE2112380 (A1) von A B DICK CO) die neben Gallussäure z.B. Leukofarbstoffe enthalten.

Bekannt sind wärmesensitive Tinten (JP2265978, 1990-10-30, MATSUSHITA TOSHIHIKO; MORISHITA SADA O, MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) unter Verwendung einer arom. Isocyanat-Komponente, einer Imino- Komponente, einem org. Lösungsmittel und Gallotannin bzw. Methyl-gallate, Ethylgallate, Trimethoxygallate oder Gallussäure-3-methylether.

Bekannt sind Aufzeichnungstinten (JP58183769, 1983-10-27, AKUTSU HIDEKAZU; FUJII TADASHI; MURAKAMI KAKUJI; ARIGA TAMOTSU; KAZAMI TAKEO von RICOH KK) aus einem N-Alkanolaminsalz der m-Digallussäure um die Wasserfestigkeit eines gefärbten Materiales zu erhöhen ohne die Löslichkeit des Farbstoffs zu verändern.

Bekannt sind Tinten die phenolische Komponenten (bevorzugt Gallussäure und Pyrogallol) enthalten (JP57207659, 1982-12-20, OOWATARI AKIO, von EPSON CORP) um dem Druck eine rasche Trocknung zu ermöglichen und den Drucker-Nozzle nicht zu verstopfen und frei von gelöstem Sauerstoff mit einem pH-Wert von 12-14.

Bekannt ist weiters eine Farbtinte (JP9059547, 1997-03-04, KAWASHIMA SEIJI) die eine farblose Tinte verwendet aus z.B. Zinkchlorid, Salizylsäure, Tannin u.ä. mit einem Farbmittel als elektronengebenden Komponente und die Farbe durch Zugabe von Wasser entfärbt wird. Bekannt sind Inkjettinten aus dem Tannin der Kaki (KR20040012361, 2004-02-11, SON GYU, YOUNGDONG AGRICLTUVAL) als Ersatz für übliches Tannin, mit reduzierten Produktionskosten und einer sicheren Versorgungslage. Die Tinte enthält verschiedene Komponenten u.a. Wasser, organische Lösungsmittel, Farbstoffe, Tannin, Extrakt der Kaki enthaltend Gallussäure, Ellagsäure und Catechin.

Bekannt ist eine Inkjet-Tinte die das Verstopfen der Düsen verhindern soll (JP2005272762, 2005-10-06, KONO MONICHIRO; IIDA YASUHARU von TOYO INK MFG CO).

Die Tinte enthält 0.3-10 wt.% Lebensmittelfarbe, , 45-98.7 wt.% Ethanol, 0.5-5 wt.% Tannin, , 0-30 wt.% Propylenglycol, 0.5-5 wt.% Natriumlaktat und 0-5 wt.% Wasser.

Bekannt ist ein Aufzeichnungsmaterial für Tinten (JP1241487, 1989-09-26, HAYAMA KAZUhide; YAMASHITA AKIRA von MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) welches 0.1 bis 30 % einer Komponente mit einer phenolischen OH-Gruppe enthält, sowie ein Bindemittel von 5-95wt.% Polyvinylalkohol und 95-5wt.% eines kationischen wasserlöslichen Harzes.

Die phenolische Komponente weist zumindest zwei Hydroxylgruppen auf besteht aus Hydrochinon, Tannin, Resorzin, Di-t-butylphenol, Phloroglucinol oder Bis(4-hydroxyphenol)methan.

Bekannt ist ein farbreaktives Schreibmaschinenpapier (GB856188, 1960-12-14, NEALE DAVID JOHN von CARIBONUM LTD) unter Verwendung eines farblose „Farbbandes“ und eines imprägnierten Papiers primär mit Molybdaten und Wolframaten .

Bekannt ist ein Inkjetpapier (JP57087987, 1982-06-01, MURAKAMI MUTSUAKI; SEKIGUCHI YUMIKO von MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) mit verbesserter Lichtstabilität auf holzfreiem Papier durch metallische Oxide u.ä. z.B. Wolframphosphat, metallische Chloride (z.B.: Chromchlorid) und oder Tannin mit einem PVA-Binder und einem weißen Füller (z.B. Calciumcarbonat, etc.)

Bekannt ist ein Kopiersystem (GB191016515, 1911-06-08, CAMERON DUNCAN) unter Verwendung von feuchtem mit Tannin oder Gallussäure getränktem Papier zum Pausen von mit Eisengallustinte geschriebenen Texten. Als Zusätze dienen Natriumsulfit, Borax und Phenol.

Bekannt ist ein Kopierverfahren (GB943401, Feb. 11, 1959, IMAGIC PROCESS Ltd, auch NL267030 (A), NL248292 (A), GB991599 (A), BE595169 (A), DE1269630 (B1) unter Einsatz von Eisensulfat oder Chromaten als Entwickler und Polyphenol, Pyrogallussäure oder Tannin.

Bekannt ist ein thermisches Aufzeichnungsverfahren (JP4307289, 1992-10-29, MORITA YASUYOSHI; MURATA TATSUYA; KOYABU KYOKO von OJI PAPER CO) mit zweischichtigem Aufbau wobei eine Schicht ein Eisensalz einer Fettsäure und ein Gallussäurederivat enthält und die zweite Schicht einen Elektronendonator-Farbprecursor enthält.

Bekannt ist eine drucksensitive Aufzeichnungsschicht (JP1271284, 1989-10-30, TAJIRI MASANAO; SHINKOU KAZUYUKI; SHIOI SHUNSUKE von KANZAKI PAPER MFG CO LTD unter Verwendung von mikroverkapselten Reaktanden: 1.) Elektronen-übertragenden Farbformer 2.) Ligand mit phenolischen OH-Gruppen (z.B. Gallate, Salizylsäure,..) und 3.) Desensitizer mit 4.) einer Eisen(III)-Deckschicht.

Bekannt ist ein thermisches Aufzeichnungsverfahren (JP60083886, 1985-05-13, MATSUSHITA TOSHIHIKO; MORISHITA SADA O von MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) mit einer Schicht aus Alkylgallaten mit einem Schmelzpunkt von 60-180 °C und einer Empfangsschicht aus Eisensalzen (Bevorzugt als Dispersion von Eisenstearat).

Bekannt ist ein analoges thermisches Aufzeichnungsverfahren (JP60083885, 1985-05-13, MATSUSHITA TOSHIHIKO; MORISHITA SADA O von MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) oder JP60063192 (1985-04-11, MATSUSHITA TOSHIHIKO; MORISHITA SADA O von MITSUBISHI PAPER MILLS LTD)

Bekannt ist ein verbessertes Schreibpapier und die Tinte (GB189724560, 1897-12-11, COX FRED (DE); KORNACHER FRITZ (DE); BRUMM MARCUS (DE) wobei sich die Schrift erst durch den Kontakt mit dem Papier ausbildet und das Papier mit einer Lösung von Gallussäure oder Tannin getränkt ist und sodann mit einer reaktiven Tinte aus Eisensulfat beschrieben wird.

Bekannt ist ein Prozess zum Schreiben und Drucken (GB280088, 1927-11-10, UBALDO ALEJANDRO D INZEO) um ein Papier mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Gallussäure oder Tannin zu tränken und sodann mit einer reaktiven Tinte aus Eisennitrat oder einem Chromat in einem Lösungsmittel zu schreiben.

Bekannt ist ein Prozess zum Schreiben und Drucken (DE2505077, 1976-08-19, KRUEGER ELLEN der PELIKAN WERKE WAGNER GUENTHER) wobei eine Farbreaktionsschreib- und Druckflüssigkeit zum Erzeugen einer farbigen Schrift auf Grund der farbbildenden Reaktion zwischen Gallussäure und Schwermetallsalzen wie Eisen- und Vanadinsalzen, dadurch gekennzeichnet, dass in der Schreibflüssigkeit ein Gemisch von etwa 30 - 20 % Gallussäure und etwa 70 - 80 % Alkaligallat enthalten ist geoffenbart wird. Insbesondere wird die Mischung mit Alkalihydroxid oder Aminbase versetzt wobei etwa 30 - 20 % der Gallussäure in das Alkalisalz bzw. Aminsalt überführt werden. Die Erfindung offenbart die Herstellung farbloser Marken die erst nachträglich mit dem Metallsalz zur Reaktion gebracht werden und beschreibt die Herstellung dieser farblosen Marken durch Anwendungsbeispiele

Als Trägermaterial kommen Papier, Pappe, Wellkartons, Pigmentpartikel, Folien, spritz- oder druck-gegossene Kunststoffteile, Metall, keramische Oberflächen, Lackschichten oder Korrosionsschutzschichten in Betracht.

Metallphenol-Komplexe sind in vielen Bereichen im Einsatz von Tinten, Druck- und Färbeverfahren bin hin zu Einsatz als Haarfärbemittel (z.B. JP61056119).

Eisengallustinte (oder kurz: Gallustinte) ist eine seit dem 3. Jahrhundert v. Chr. gebräuchliche dokumentenechte schwarze Tinte, die sich gut mit Stahlfedern, allerdings schlecht mit Füllfederhaltern (Verstopfungsgefahr) schreiben lässt. Eisengallustinte (aus Eisensulfat, Galläpfelsud, Gummi arabicum u. a.) hat von allen Tinten die besten Fließeigenschaften, hält extrem lange an der Feder und ist sehr lichtecht. Sie kommt grau aufs Papier und nimmt ihre tiefschwarze Färbung erst nach einigen Stunden durch Oxidation an. Eisengallustinte ist nur für Stahlfedern geeignet, aufgrund ihres hohen Säuregehalts jedoch nicht für viele Füllfederhalter. Die Herstellung im Mittelalter erfolgte aus Eisen(II)-sulfat (Eisenvitriol), Galläpfeln, Wasser und Gummi arabicum. Die getrockneten Galläpfel werden zerstampft und zerkocht, wobei Gallsäure (Tannin) entsteht. Hinzu wird das Eisensulfat und das Gummi arabicum gegeben. Das Gummi Arabicum dient der besseren Schreibbarkeit und gegen Ausflockungen. Durch

luftdichten Verschluss kann die Tinte zusätzlich konserviert und vor Ausflockungen geschützt werden.

Die fertige Tinte entsteht erst auf dem Papier durch Oxidation des zweiwertigen Eisens mit Luftsauerstoff zu dreiwertigem Eisen, welches mit der Gallussäure eine tiefschwarze Komplexverbindung eingeht. Dies dauert rund einen Tag. Damit die Tinte beim Schreiben besser sichtbar ist, wird noch ein Farbstoff wie Methylenblau hinzugegeben, der später verblasst. Dies wurde bei den Vertragstinten teilweise als Stilelement ausgenutzt. Die Tinten schrieben schwarzblau und wurden nach dem Trocknen mehr oder weniger schwarz.

Aber auch die Eisengallustinte selbst kann unter ungünstigen Bedingungen im Laufe der Jahre verblassen. Verblasste Eisengallus-Schriften können mit einer Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(II) mit überschüssiger Salzsäure wieder sichtbar gemacht werden.

Diese Vertrags- (und teilweise auch Kanzleitinten) waren bis in die 1960er Jahre auch für Füllfederhalter üblich, zumindest im Geschäftsbereich. Da die Verwendung von Eisengallustinten in Füllfederhaltern wegen der auch dort erfolgenden Oxidation des Ausgangsstoffes des Farbstoffes die Gefahr des Verstopfens bestand, waren solche Tinten mit etwas Pflege der Füllfederhalter verbunden. Neben Eisengallustinten nach antiken Rezepten, welche nicht für Füllfederhalter tauglich sind, gibt es nur mehr sehr wenige Hersteller, die eine solche Tinte für Füllhalter herstellen: Der bekannteste ist der Füllfederproduzent Montblanc, dessen eigene blauschwarze Tinte noch Eisengallustinte enthält. Die blauschwarze Tinte von z.B. Lamy ist eine eisengallushaltige Tinte. Zudem bietet auch noch das Unternehmen Diamine eine blauschwarze "Registrars Ink" an. Diese ist ebenfalls füllfedertauglich. Tinten in Tintenpatronen sind seltener Eisengallustinten, da hier das erforderliche regelmäßige Spülen etwas schwerer ist. Die blauschwarze Tinte sowohl von Montblanc als auch Lamy ist nur aus dem Glas eisengallushaltig.

Eisentinten werden insbesondere in hochwertigen Anwendungen wie Urkunden bevorzugt. Wichtige Staatverträge müssen stets mit der beständigen Eisengallustinte geschrieben werden. Amtliche Vorschrift für Urkundentinten sind wie folgt: In einem Liter müssen mindestens 27 g Gerbsäure und

Gallussäure sowie mindestens 4 g metallisches Eisen enthalten sein. Der Maximalgehalt an Eisen darf bei o. Mengen nicht mehr als 6 g/l betragen. Die Tinte soll nach 14 Tagen im Glas weder Blätterbildung, noch Wandbeschlag, noch Bodensatz zeigen. Acht Tage alte Schriftzüge müssen nach Waschen mit Wasser und Alkohol tiefdunkel bleiben.

Die Tinte muss leicht fließen und darf selbst unmittelbar nach dem Trocknen nicht klebrig sein. Eisengallustinten gelten (wenn die amtlichen Vorschriften erfüllt werden) als „urkundenecht“. Damit diese Bedingung zuverlässig erfüllt wird, sollen frische Schriftzüge nicht „abgelöscht“ werden, weil damit dem Papier Tinte entzogen wird.

Konventionelle farbgebende Beschriftungen von Materialien erfolgen meist durch Drucken, beispielsweise mittels Flexo-, Offset- oder Tiefdruckgeräten für zumeist großvolumige Anwendungen oder via Drucker (bekannterweise zumeist Tintenstrahldrucker und Laserdrucker) oder für kleinvolumige Anwendungen an Ort und Stelle bzw. zur Bedruckung von Waren als Thermodrucker mit Thermopapier, Thermoetiketten oder thermosensitiven Schichten auf Verpackungen. Dazu wird der Drucker mit Druckfarben- bzw. Tonerpatronen bestückt, die darin enthaltenden Pigmentzusammensetzungen werden beim Druck auf dem zu bedruckenden Material abgelagert oder ein bereits auf der Oberfläche aufgebracht Pigment wird via Hitzeeinwirkung farblich verändert.

Aufgabe der Erfindung

Aufgabe der Erfindung war es, ein neues Verfahren bereitzustellen, in dem die Farbe durch Reaktion zwischen zwei Komponenten ohne Verwendung von toner-pigmenthaltigen Druckmitteln entsteht.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es ein Verfahren zur Herstellung derartiger beschichteter Materialien bereitzustellen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es eine Vorrichtung bereitzustellen, mit der die erfindungsgemäßen Materialien mit den entsprechenden Informationen versehen werden können.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist daher ein reaktives Tintenstrahldruckverfahren zur Durchführung auf Substraten wie Papier, Pappe, Wellkartons, Folien, spritz- oder druck-gegossenen Kunststoffteile, Metall, keramischen Oberflächen, Lackschichten oder Korrosionsschutzschichten, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrate mit einem Polyphenol beschichtet werden, und eine reaktive Tinte bestehend aus zumindest einem gelösten Metallsalz gewählt aus der Gruppe der Verbindungen von Eisen, Molybdän, Wolfram Kupfer und Titan durch Tintenstrahldruck an oder in der Oberfläche der genannten Substrate zur Reaktion gebracht wird, wodurch ein stabiler für das menschliche Auge sofort erkennbarer Farbkomplex gebildet wird.

Das zu bedruckende Objekt wird durch die chemische Reaktion der Druckflüssigkeit und einer Beschichtung räumlich definiert und strukturiert farblich verändert, wobei beliebige Zeichen, Buchstaben, Zeichenketten Muster, Linien Bilder, Symbole, Designs oder graphische Information durch eine Reaktion der beide Komponenten sichtbar werden.

Die Erfindung beruht dabei darauf eine dokumentenechte Drucktinte bereitzustellen die durch Reaktion eines Metallsalzes und einem Polyphenol Objekte und Materialien chemo-reaktiv beschreibbar macht. Die Generierung der farbigen Pigmentpartikel durch chemische Umwandlung erzeugt in-situ einen zumeist dunklen Farbton nach Reaktion einer farblosen oder schwach gefärbten Schicht der Precursorverbindungen. Molybdän-, Wolfram- und Titanverbindungen sind zumeist farblos, Eisen(II)salze oft hellgrün, Eisen(III)salze von weiss bis tiefbraun. Beispielhaft kann hier die Umwandlung

von Eisen(II)sulfat-Inkjetttinte (hellgelb) auf einem Gallussäure-beschichteten Papier (farblos) zu einer schwarzen Tinte genannt werden.

Im Gegensatz zu einem Laserdruck oder Tintenstrahldruck oder ähnlicher Druckverfahren entsteht hierbei die Farbe erst in-situ und wird auf und oder innerhalb der Oberfläche des zu beschriftenden Objekts gebildet. Dies ermöglicht hohe Farbechtheit, hohe Farbstabilität und Farbbildung „im Innern“ des Objekts“ geschützt von Umwelteinflüssen. Die Vorteile lassen sich wie folgt zusammenfassen

- über Jahre stabile Farbe (kein Ausbleichen wie Thermopapiere)
- hoher Kontrast (im Gegensatz zu den meisten Thermopapieren)
- keine komplexen organisch-reaktiven Farbkomponenten mit hohem Allergiepotential
- nahezu reines Schwarz erzielbar (wie Russ-basierter Lasertoner)
- Sichtbare und unsichtbare Elemente kombinierbar
- gut Maschinen-lesbar durch hohen Kontrast (Scannerkassen,...)
- Extreme thermische Stabilität (keine Veränderung bei heißem Klima,...)
- Kombinierbar mit Barcode und Labeltechnik

Auch die Verwendung von täglich dem Licht ausgesetzten Produkten wie Druckwaren, Papier oder Folien im Außenbereich kann auf Grund der bleichechten Färbung als wichtiger Einsatzbereich des neuen Produktes gesehen werden. Hier sind alle üblichen Inkjetttinten deutlich limitiert.

Die schwarze bis blau-schwarze Eisengallustinte, die wie ihr Name andeutet, im Wesentlichen aus Eisensalz und Gallussäure (Gerbsäure) besteht erhält man z.B. durch Auflösen von 23,4 g Tannin (Gerbsäure), 7,7 g kristallisierter Gallussäure, 30 g grüner Eisen-II-sulfatkristalle, 10 g Gummiarabikum, 7 g roher Salzsäure und 1 g Ascorbinsäure in 1 Liter Wasser.

Erfindungsgemäß werden der Metallkomplex und das Polyphenol getrennt und eine der beiden Komponenten bevorzugt das Polyphenol auf der Papieroberfläche gebunden – das Metallsalz dient gelöst als Reaktivfarbstoff.

Die praktische Ausführung erfolgt durch Tränken des Materials z.B. Papiers mit einer 0.1-20%, bevorzugt 2-5% wässrigen Lösung des Polyphenols bevorzugt an dessen Oberfläche.

Dabei kommen vorzugsweise Polyphenole oder carboxylierte oder sulfonierte oder phosphorylierte Phenole vorzugsweise Tannin, Gallussäure, Ellagsäure, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Trihydroxybenzole, Salizylsäure, Vanillinsäure, Dihydroxycarboxylbenzole, sowie deren Ether und Ester oder natürliche Gerbstoffextrakte in Frage.

Um eine schwache Gelbfärbung z.B. bei Papier zu unterdrücken, können die in der Papierindustrie üblichen Weißmacher, wie beispielsweise Weißpigment, Clay, TiO_2 und dergleichen eingesetzt werden, um (durch Fluoreszenz) dem Papier ein strahlendes Weiß zu geben.

Zumeist farblose Bindemittel werden zur Erzielung einer Schichtbildung auf der Oberfläche eingesetzt – bevorzugt ohne mit dem Polyphenol (Tannin, Gallussäure, Gallaten,...) zu reagieren – bzw. dieses nur reversibel zu binden (z.B. PVP).

Um die Beschichtung vergilbungsstabil zu halten, ist der Zusatz einer sauren Komponente, insbesondere Phosphorsäure vorteilhaft.

Zur Vermeidung von Verfärbungen des beschichteten Papiers durch Oxidation und Umlagerung der in der Beschichtungszusammensetzung vorhandenen Polyphenole, insbesondere auch von Gallussäure, insbesondere in Gegenwart von Feuchtigkeit oder bei langer Lagerung ist es vorteilhaft, der Beschichtungszusammensetzung geeignete Stabilisatoren zuzusetzen.

Geeignete Stabilisatoren sind beispielsweise Moleküle mit mehreren OH-Gruppen (z.B. PEG, Zucker, Glykoside,...) oder Amide mit -CO-NR- oder -CO-NH- Strukturen (PVP + Copolymere, Polyamide, oligomere Amide, beliebige Amide, auch Proteine z.B. Gelatine,...) aber auch mehrwertige Ionen (z.B. Ca in $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Gerbstoffe sind im Pflanzenreich weit verbreitet. Es handelt sich bei diesen vor allem um Polyphenole (aromatische Systeme mit mehreren Hydroxylgruppen), die sich meist von der Gallussäure ableiten lassen und oft mit anderen Phenolen und Zuckern kondensiert sind. Blauschwarze Tinten entstehen bei der Zugabe von Eisensalzen zu Extrakten der Rinde von Eiche, Fichte, Lärche, Schwarzerle, der Blätter und Früchte vieler Sumach-Arten (z.B. des Perückenbaumes), und des schwarzen Tees – synthetisch zu Tanninen, Ellagsäureverbindungen, Gallussäure und deren Derivaten sowie zu allen phenolische Verbindungen insbesondere jenen mit benachbarten Hydroxygruppen. Phenole bilden mit Eisen(III)-Ionen rote (z.B. Salizylsäure), gelbe (z.B. Vanillinsäure) oder violette Komplexe. Die Komplexe mit Polyphenolen sind oft blau-schwarz und schwerlöslich. Verbindungen mit einzelnen bzw. nicht benachbarten Hydroxygruppen bilden schwache Komplexe. Eine geladene Funktion wie z.B. Carboxyl kann eine Hydroxygruppe ersetzen (z.B. Salizylsäure). Verbindungen mit benachbarten Hydroxygruppen die zusätzlich sterisch verbrückt sind bilden stark eisenbindene Pigmente – bei Eisen (III) ein Oktaeder aus z.B. 3-zweizähligen Liganden.

Um die Verdruckbarkeit mit einem Tintenstrahldruck zu ermöglichen darf es in keinem Fall zu Ausfällungen oder Trübungen der Tinte kommen da diese den Druckkopf allenfalls sogar irreversible verstopfen. Eine Stabilisierung kann durch Komplexierung von 3-wertigem Eisen und oder durch Stabilisierung der 2-wertigen besser löslichen Form erreicht werden.

Das Reaktivpapier wird bevorzugt mit einer Schicht des Polyphenols (z.B. 5% Gallussäure) und einem geeigneten Bindemittel z.B. Stärke beschichtet. Idealerweise erfolgt die Farbbildung nahe bzw. an der Oberfläche – Polyphenole in der Tiefe des Papiers sind daher nutzlos und kostensteigernd. Eine dicke oder gelartige Präparation der Polyphenolschicht verhindert das allzu tiefe Eindringen in die Poren des Papiers. Da Polyphenole leicht oxidieren sowie polymerisieren und dies zu einer unerwünschten Verfärbung des Papiers führt ist der Zusatz von Polymerisations- und Oxidationsstabilisatoren (z.B.

Sulfite, Ascorbinsäure,...) sinnvoll – auch eine Verfärbung durch Reaktion mit dem Bindemittel muss beachtet werden.

Es kann aber auch das Metallsalz auf die Papiermatrix aufgebracht werden und sodann das Polyphenol im Tintenstrahldrucker verdruckt werden.

Bevorzugt wird das Papier mit Gallussäure bzw. einem Gallussäuresalz, mit einem Polyamid, bevorzugt Polyacrylamid als Farbstabilisator, Phosphorsäure (gegen Vergilbung) beschichtet.

Die Filmbildung erfolgt vorzugsweise auf dem Papier und nicht im Papier.

Die erfindungsgemäße Tinte besteht bevorzugt aus einer 1 -30%igen, bevorzugt einer etwa 5%igen Lösung eines reaktiven dreiwertigen Eisensalzes. Das dreiwertige Eisen reagiert sofort (innerhalb von Sekunden) zu einem intensiv gefärbten Polyphenolkomplex mit den reaktiven Komponenten im Papier. Der Einsatz von Eisen(II)salzen (in üblichen Tinten eine aus pH-Wert- und Löslichkeitsgründen unvermeidbare Form des Eisens) hingegen benötigt einen sekundären Oxidationsschritt durch Luftsauerstoff und verzögert damit die Farbausbildung unter realen Druckbedingungen unnötig – jedoch kann ein gewissen Anteil von Eisen (II) – Verbindungen toleriert werden und bewirkt eine allenfalls gewünschte längerfristige schwache Intensivierung der Farbe durch Bereitstellung eines Eisenpools. Kurzfristig jedoch ist Eisen (II) weniger hilfreich, da der Druckvorgang nur wenige Sekunden feuchte Reaktionszeit bedingt und in dieser Zeit die Komplexbildung und Farbgenerierung ablaufen muss – in dieser kurzen Zeit muss Eisen (II) nahezu vollständig zu Eisen (III) oxidiert werden um eine gute Farbstärke zu ermöglichen.

Um die Verdruckbarkeit mit einem Tintenstrahldruck zu ermöglichen darf es in keinem Fall zu Ausfällungen oder Trübungen der Tinte kommen da diese den Druckkopf allenfalls sogar irreversible verstopfen. Eine Stabilisierung kann durch Komplexbildung von 3-wertigem Eisen erreicht werden.

Es bieten sich Eisen(III)sulfat, Eisenalaune, Eisenammonium(III)sulfat, Eisengluconat und Eisenlaktat, allenfalls gebuffert im Bereich der Nichtausfällung von Eisen(III)salzen (primär Eisenhydroxiden oder $\text{FeO}(\text{OH})$)

an. Zu Eisenglukonat existiert eine Vielzahl von Analoga mit ähnlichen Eigenschaften – der Vorzug ist der moderate pH-Wert der den Druckkopf wenig belastet. Alternativ dazu sind z.B. Eisenammoniumsulfate stabile aber sehr saure (pH zumeist um 1-3) Alternativen. Hier muss auf den Aufbau des Druckkopfes geachtet werden.

Geeignete Stabilisatoren für Eisen(III)–Komplexe sind beispielsweise Moleküle mit einer oder mehreren OH-Gruppen (z.B. Glycerin, Glycol, PEG, Zucker, Glykoside,...) oder Amide mit –CO-NR- oder –CO-NH- Strukturen (PVP + Copolymere, Polyamide, oligomere Amide, beliebige Amide, auch Proteine z.B. Gelantine,...) aber auch diverse Ionen. Starke Komplexbildner (Phosphat, Zitrat, Tartrat, EDTA,...) stören die Reaktion mit den Polyphenolen und verringern bzw. verhindern die Ausbildung des farbigen Komplexes.

Besonders geeignete Stabilisatoren sind Moleküle die Wasser in der Hydrathülle ersetzen können – ohne jedoch starke – die Farbbildung störende – Komplexe auszubilden. Insbesondere Sulfate (kosmotropes Ion) sind hier besonders geeignet. Andere kosmotrope Ionen wie Phosphate oder Citrate weisen zumeist zu hohe Bindungsaffinität zu Eisen auf und stören so die Farbbildung. Sulfate weisen darüber hinaus eine extrem gute Wassermischbarkeit von 754 g/l auf – so können wässrige Lösungen (eher Systeme) erzeugt werden die nahezu frei von „ungebundenem“ Wasser sind. So steht auch kaum freies Wasser für die Hydrolyse der Eisen (III) Verbindungen zur Verfügung und das Tintesystem kann bei einem reaktiv hohen pH-Wert trübungsstabil in der Inkjetpatrone (bzw. im Tank) gehalten werden. Stark hydratisierte Anionen (z.B. Sulfat) haben dabei die gleiche Wirkung wie schwach hydratisierte Kationen (z.B. Ammonium) und werden als kosmotrop bezeichnet.

Da jedoch Sulfate selbst nur schwach pH-aktiv (Puffer-Wirkung) sind und so eine Mischung von 5% Eisen (III) sulfat unter Zusatz von 0 – 20% Ammoniumsulfat seinen pH von etwa 1.4 auf knapp über pH 2 ändert können auch noch sekundäre Ionen – mit erhöhter Pufferwirkung (z.B. Azeate) zugegeben werden. Hier kann der pH-Wert bis etwa pH=5 und höher angehoben werden ohne dabei kurzfristig die Fällung von unlöslichen

Eisensalzen (Eisenhydroxiden o.ä.) zu bewirken. Es sind pH – Werte bis etwa 8 erreichbar.

Organisch-stabilisierende Verbindungen sind beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole wie Butanol, Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Zucker, Zuckeralkohole, Zuckersäuren, oder Hydroxycarbonsäure.

Um die Viskosität, das Verdampfungs- und das Fließverhalten einzustellen werden zumeist organische Lösungsmittel (z.B. Dowanol, Glycerin, Glykol und dergleichen) und oder Polymere z.B. Gummi Arabicum zugegeben.

Als Drucksysteme werden erfindungsgemäß Tintenstrahldrucker (Matrixdrucker) eingesetzt die durch den gezielten Abschuss oder das Ablenken kleiner reaktiver Tröpfchen ein Druckbild durch chemische Reaktion mit der Oberflächenbeschichtung erzeugen. Man unterscheidet Continuous Ink Jet, also Geräte mit kontinuierlichem Tintenstrahl und Drop On Demand, d. h., Geräte die einzelne Tropfen verschießen.

Continuous-Ink-Jet-Drucker werden nur in der Industrie eingesetzt, dort aber in verschiedenen Bereichen (z. B. Rubbellose, Haltbarkeitsdatum, EAN-Code, Adressierung, Personalisierung usw.). Hier tritt der Tintenstrahl über eine Düse aus dem Druckkopf aus. Dieser Strahl wird über einen piezoelektrischen Wandler, der sich hinter der Düse befindet, moduliert, so dass ein gleichmäßiger Zerfall in einzelne Tropfen erreicht wird und elektrostatisch aufgeladen. Die Tropfen durchfliegen anschließend eine größere Ablenkelektrode, wo sie - abhängig von ihrer spezifischen elektrischen Ladung – seitlich abgelenkt werden.

Drop on Demand - Tintendrucker findet man sowohl in der Industrie, als auch im Büro- und Heimbereich. Die Geräte werden zusätzlich danach unterschieden, mit welcher Technik die Tintentropfen ausgestoßen werden. Aber auch elektrische Schaltungen kann man damit aufbauen und 3D-Modelle erzeugen. Anstatt Tinte werden auch Wachs, langkettige Polymere oder heiße, flüssige Lote verwendet. Bubble-Jet-Drucker erzeugen winzige Tintentropfen mit Hilfe eines Heizelements. Hierbei kommen zwei Systeme zum Einsatz: Lexmark und HP bei der Deskjet-Reihe setzt auf flache Düsenelemente. Das

Verfahren ist sehr einfach herzustellen und preiswert, hat aber den Nachteil einer begrenzten Lebensdauer der Druckköpfe. Canon arbeitet bei seinen Druckern mit Düsen im rechten Winkel zu den Heizelementen befinden (Edgeshooter). Das einzelne Heizelement arbeitet mit einer Frequenz bis 10.000 Hz. Piezo-Drucker nutzen Piezokristalle um Drucktinte durch eine feine Düse zu pressen. Es erfolgt eine Tropfenbildung der Tinte, deren Tropfenvolumen sich über den angelegten elektrischen Impuls steuern lässt z.B. Epson und Siemens ab 1977. Bei Druck-Ventil-Druckern sind einzelne Ventile an den Düsen angebracht.

Allen „On-Demand“-Druckern gemeinsam ist die Eigenschaft, dass die Tinte mit der Zeit eintrocknet bzw. die Düsen verstopft. Um dies zu verhindern, sind die Tinten nicht sehr schnelltrocknend – entsprechende Zusätze von zumeist höher-siedenden Lösungsmitteln bis etwa 30% sind zumeist notwendig. Die meisten Drucker fahren einen Reinigungszyklus. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Druckkopf so zu parken, so dass wenig Luft an die Düsen gelangt. Je nach Druckermodell und Größe der Tintenpatrone kann die Patrone nach 40 bis 100 Reinigungen leer sein.

Die in Tinten(strahl)druckern verwendete Tinte wird zumeist auf Wasserbasis hergestellt und mit Additiven versetzt. Diese verhindern das zu schnelle Eintrocknen und insbesondere das Durchtrocknen in der Düse.

Ihre Leistungsfähigkeit entfalten Tintenstrahldrucker erst auf Spezialpapier. Bei Normalpapier dringt die Tinte in das Papier ein und breitet sich dort zu einem teils inhomogenen Fleck aus, der wesentlich größer als der eigentliche Tintentropfen ist. Das Ergebnis sind unscharfe Abgrenzungen – durch die erfindungsgemäß reaktiven Tinten kann dies verhindert bzw. deutlich reduziert werden.

Die Nachteile bestehender Tintendruckverfahren gegenüber anderen Verfahren sind die Empfindlichkeit gegenüber dem zu bedruckenden Medium, viele Tinten sind nicht archivfest und bleichen erheblich stärker aus als bei anderen Verfahren. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht den Druck dokumentenechter Farbkomplexe.

Manche Patronentypen, wie z. B. die Schwarzpatronen von HP, stehen unter Unterdruck und laufen aus, wenn man sie nach dem Befüllen nicht luftdicht verschließt. Andere, wie die Farbpatronen von HP, haben innen Atmosphärendruck und dürfen nicht luftdicht abgeschlossen werden. Da Eisen(II)-komplexe teils Luft-reaktiv sind ist hier der Einsatz von luftdichten Patronen vorzuziehen.

Die folgenden Beispiele beschreiben die technische Realisierung ohne diese zu beschränken:

Beispiel 1. Beschichtung auf Papier

Gallussäure wird in Wasser gelöst und in variablem Mengenverhältnis (typisch bis zu 5% w/v) mit einem in der Papierindustrie üblichen Blankophor (Weißmacher) vermischt. Es wird ein Filmbildner wie Stärke, Polyvinylpyrrolidon, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylzellulose, Polyvinylalkohol, PVP-co-Polyvinylacetat, lösliche Polyamide, Polyethylenimin oder vergleichbare Polymere zugegeben und bis zur Auflösung gerührt. Allenfalls werden Stabilisatoren wie z.B. Natriumsulfit oder Ascorbinsäure zugesetzt. Die Mischung wird in einer Coatingmaschine (z.B. Papiermaschine mit Streichwerk) in dünner Schicht auf das Trägermaterial z.B. Papier aufgebracht. Es entsteht eine glänzend weiße Papieroberfläche. Nach Kontakt mit einer durch Inkjet aufgetragenen Eisenlösung entsteht eine schwarze Schrift.

Beispiel 2. Beschichtung - Variationen

Aufbau laut Beispiel 1. Die Gallussäure wird durch Tannin, Ellagsäure, Gallussäureester (insbesondere jene die eine Zulassung in der Lebensmittelindustrie besitzen und durch E-Nummern gekennzeichnet sind), Gerbstoffextrakte unterschiedlicher Pflanzen oder beliebige andere Polyphenole oder Carboxyphenole (z.B. Salizylsäure) ersetzt. Nach Kontakt mit Eiseninkjettinte entsteht eine Schrift in unterschiedlichen Farbtönen (z.B. rot bis violett mit Salizylsäure, gelb mit Vanillinsäure,...)

Beispiel 3: Abtönen der Schichten

Durch Zusatz von Farbpigmenten oder Weißmacher (Calciumcarbonat, organische Weißpigmente, Titanoxid, Clay kann das Material abgetönt werden.

Beispiel 4: UV-Schutz

Pigmente können nach Exposition durch Licht oder durch Hitzebelastung gelbliche oder graue Verfärbungen zeigen. Die Reaktivschicht kann daher auch mit UV-Filtern und anderen Stabilisatoren versetzt werden - diese verhindern ein vorzeitiges Vergilben der Papiere. Als Filter können alle aus der Fotografie oder aus dem Sonnenschutz bekannte Filterpolymere und Pigmente verwendet werden.

Beispiel 5: Inkjet-Tinten

Eine typische Inkjettinte kann durch Lösen von 3-5% Eisenglukonat in Wasser hergestellt werden. Meist wird ein nicht verdampfbares organisches Lösungsmittel zugesetzt in dem das Eisensalz löslich sein sollte (zum Schutz des Druckkopfes gegen Austrocknen wie schwerflüchtige organische Lösungsmittel z.B. Glycerin, Alkoholester oder Ether) und ein Stabilisator gegen Trübung (zumeist ein Polymer wie Gummi Arabicum), insbesondere beim Einsatz von unter Oxidation trübenden Eisen(II)-Salzen.

Nach vollständiger Lösung wird die Tinte filtriert und in die Druckköpfe verfüllt.

Beispiel 6: Inkjet-Tinten – Variationen

Analog zu Beispiel 5 können andere Metallsalze von Eisen, Molybdän, Wolfram oder Titan verwendet werden. Wichtig ist die absolute Stabilität der Lösung da jede Trübung zu einer Zerstörung des Druckkopfes führen würde.

Titan wird zumeist als Triethanolamin-Komplex oder Laktat eingesetzt, Molybdän und Wolfram als Molybdate oder Wolframate z.B. Natriummolybdat, Natriumphosphomolybdat, Natriumwolframat.

Geeignete Eisenverbindungen sind z.B. Eisen(II)sulfat, Ammoniumeisensulfat, Eisenlaktat, Eisenglukonat. Starke Komplexbildner (Phosphat, Zitrat, EDTA,...) stören die Reaktion mit den Polyphenolen und verringern bzw. verhindern die Ausbildung des farbigen Komplexes.

Beispiel 7: Eisen (III) basierte Inkjet-Tinte

Eine typische Inkjettinte kann durch Lösen von

- 5% Eisen(III)sulfat,
- 5% Ammoniumsulfat,
- 0 – 10% Ammoniumazetat (zur Einstellung des pH-Werts)
- 10% Glyzerin
- 0 – 5% Detergenz

in Wasser hergestellt werden.

Der pH-Wert der Lösung bewegt sich von pH~ 1.5 (ohne Zusatz von Ammoniumazetat) bis etwa pH = 5 und kann über den Gehalt an Ammoniumazetat variiert werden. Die Lagerstabilität der Lösung nimmt zu höheren pH-Werten hin leicht ab – die Verträglichkeit mit bestehenden Druckköpfen jedoch zu. Somit wird je nach eingesetzter Druckkopftechnologie der pH-Wert angepasst. Jedoch zeigen auch Druckköpfe großer Hersteller durchaus eine Langzeitverträglichkeit bei pH-Wert unter 2.0.

Eine Stabilisator gegen Trübung (zumeist ein Polymer) kann geringe Mengen an gebildeten unlöslichen Eisen (III) Niederschlägen kolloidal in Lösung halten. Nach vollständiger Lösung wird die Tinte filtriert und in die Druckköpfe verfüllt.

Beispiel 8: Saure Eisen (III) basierte Inkjet-Tinte

Eine saure Inkjettinte kann durch Lösen von

- 5% Eisensulfat,
- 20% Ammoniumsulfat,
- 10% Glyzerin
- 0-5% Detergenz

in Wasser hergestellt werden.

Der pH-Wert der Lösung beträgt etwa 2.1. Die Lagerstabilität der Lösung ist exzellent und die Lösung Standard-Druckköpfen verträglich.

Beispiel 9: Technische Eisen (III) basierte Inkjet-Tinte

Eine saure Inkjettinte kann durch Verdünnen einer etwa Ferral-Lösung (etwa 30% iges technisches Eisen(III)aluminium-sulfat-chlorid für die Abwassertechnik) im Verhältnis 1+5 mit einer Lösung von

- 10% Ammoniumsulfat,
- 10% Glyzerin
- 0-5% Detergenz

in Wasser hergestellt werden.

Der pH-Wert der Lösung ist < 2. Technische Lösungen müssen von dem Verfüllen allenfalls filtriert werden um alle Partikel > 100 µm zu entfernen, da diese Druckköpfe beschädigen können.

Beispiel 10: Lagerstabilität

Tinte:

5% Fe(III)SO ₄	Farbagens
5% Ammoniumsulfat	Komplexbildne
5% Ammoniumazetat	Puffer
1% Tween	Detergens
10% Glyzerin	Feuchthaltemittel

Nach einem Jahr Lagerung war die Tinte, stabil, ohne Ausflockungen und zeigte keinen Pilzbewuchs.

Patentansprüche:

- 1) Reaktives Tintenstrahldruckverfahren zur Durchführung auf Substraten wie Papier, Pappe, Wellkartons, Folien, spritz- oder druck-gegossenen Kunststoffteile, Metall, keramischen Oberflächen, Lackschichten oder Korrosionsschutzschichten, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrate mit einem Polyphenol beschichtet werden, und eine reaktive Tinte bestehend aus zumindest einem gelösten Metallsalz gewählt aus der Gruppe der Verbindungen von Eisen, Molybdän, Wolfram Kupfer und Titan durch Tintenstrahldruck an oder in der Oberfläche der genannten Substrate zur Reaktion gebracht wird, wodurch ein stabiler für das menschliche Auge sofort erkennbarer Farbkomplex gebildet wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrate mit Di- und Trihydroxyphenolen, oder carboxyliertem, sulfoniertem oder phosphorylierten Phenolen oder deren Derivaten oder deren Mischungen beschichtet sind.
- 3) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein dokumentenechter Farbkomplex gebildet wird.
- 4) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Drucksystem Tintenstrahldrucker mit Drop-on-Demand- oder Continuous-Ink-Jet- Verfahren eingesetzt werden.
- 5) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die für das menschliche Auge erkennbare Veränderung der Aufbaus zusätzlich durch thermische oder elektromagnetische Strahlung, ein chemisches Agens oder durch mechanische Behandlung fertig gestellt bzw. fixiert wird.

- 6) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die farblichen Veränderungen durch Generieren von chromophoren Metallverbindungen aus bevorzugt farblosen und oder farbschwachen Metallsalzen von Eisen, Kupfer, Molybdän, Wolfram oder Titan erfolgt.
- 7) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil der farblichen Veränderungen durch eine chemische Reaktion von Eisensalzlösungen mit Gallussäure- oder Gallussäureester-beschichteten Materialien auf Papier bzw. Cellulosebasis erfolgt.
- 8) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil der farblichen Veränderungen durch eine chemische Reaktion von auf die Oberfläche aufgebracht oder in die Oberfläche eingebrachten Polyphenolen oder carboxylierten Phenolen vorzugsweise Tannin, Gallussäure, Ellagsäure, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Trihydroxybenzole, Salizylsäure, Vanillinsäure, Dihydroxycarboxylbenzole, sowie deren Ether und Ester erfolgt oder natürliche Gerbstoffextrakte verwendet werden.
- 9) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufbringung der reaktiven Schichten durch druck-, lack- oder papiertechnische Verfahren wie Aufrakeln, Sprühen, Tauchbeschichten oder gängige Druckverfahren, wie Tief- Flexo-, Sieb-, Offset-, Digitaldruck, Curtain Coating oder Walzenauftragsverfahren mit Walzen-Gleich- oder Gegenlauf erfolgt.
- 10) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren umgekehrt wird, wobei wässrige und oder organische Lösungen von Polyphenolen oder carboxylierten Phenolen als Inkjetttinte verwendet werden und die reaktiven Metallsalze als

Beschichtung aufgebracht werden und die Farbe sofort nach dem reaktiven Bedrucken sichtbar wird.

- 11) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass mit Eisen schwarze, blaue, gelbe, braune und rötliche Farben abhängig vom Polyphenol erzeugt werden.
- 12) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass mit Kupfer grüne und blaue Farben abhängig vom Polyphenol erzeugt werden.
- 13) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass mit Molybdat und Wolframat gelbe und braune Farben abhängig vom Polyphenol erzeugt werden.
- 14) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass mit Titanat gelbe Farben mit Polyphenol erzeugt werden.
- 15) Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Eisensalzlösung einen pH-Wert unter 8 bevorzugt unter 6 aufweist und schwach komplexierende Zusätze enthält, die das Eisensalz trübungsfrei in Lösung hält, vorzugsweise Ammonium, Amide, Polyamide, Polyhydroxyverbindungen wie Glukonsäure oder Hydroxysäure wie Milchsäure und keine starken Eisenkomplexbildner wie beispielsweise EDTA oder Zitronensäure in höherer, substantiell Eisen-bindender Konzentration enthält.
- 16) Beschichtetes Produkt zur Verwendung in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass Papier, Pappe, Wellkartons, Folien, spritz- oder druck-gegossene Kunststoffteile, Metall, keramische Oberflächen, Lackschichten oder Korrosionsschutzschichten

mit reaktiven Empfängerschichten aus Polyphenolen oder carboxylierten Phenolen beschichtet werden.

- 17) Beschichtetes Produkt nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, die reaktiven Empfängerschichten aus Polyphenolen oder carboxylierten Phenolen Stabilisatoren, vorzugsweise pH-Stabilisatoren, Reduktionsmittel und Polymerisationsinhibitoren enthalten, die des Vergrauen oder Braunverfärbens insbesondere bei nass-feuchter Hitzeeinwirkung unterdrücken.
- 18) Schreibsystem zur Beschriftung von beschichteten Oberflächen gemäß Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktive Tinte im Vorratsbehälter des Druckers aus einer Lösung der in Anspruch 4 genannten Verbindungen und allenfalls nötiger Zusatzmittel gegen Eintrocknen der Düsen und allfälliger Stabilisatoren des Metallsalzes besteht.
- 19) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallsalzlösung und die Polyphenollösung nacheinander oder gleichzeitig auf das zu beschriftende Substrat in einem Druckvorgang aufgebracht werden.
- 20) Reaktive Tintenstrahl Druckertinte für ein Tintenstrahl Druckverfahren zur Durchführung auf Substraten wie Papier, Pappe, Wellkartons, Folien, spritz- oder druck-gegossenen Kunststoffteile, Metall, keramischen Oberflächen, Lackschichten oder Korrosionsschutzschichten, die mit einem Polyphenol beschichtet sind, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktive Tinte aus einer molekularen oder kolloidalen Lösung von 1 bis 30 Gew% eines gelösten Eisen(III)-salzes besteht und einen pH-Wert bis zu 8 aufweist.

- 21) Reaktive Tintenstrahldruckertinte nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgröße in der Lösung $< 100 \mu\text{m}$ beträgt.
- 22) Reaktive Tintenstrahldruckertinte nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass diese an oder in der Oberfläche von mit einem Polyphenol beschichteten Substrat zur Reaktion gebracht einen stabilen für das menschliche Auge sofort erkennbarer dokumentenechter Farbkomplex bildet.
- 23) Reaktive Tintenstrahldruckertinte nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Eisen(III)- oder Eisen(II)salzlösung schwach komplexierende Zusätze enthält, die das Eisensalz trübungsfrei in Lösung hält vorzugsweise Ammoniumsalze, Sulfate oder Sulfonsäuren, organische Säuren und deren Salze, Amide, lösliche Polyamide sowie Polyhydroxyverbindungen wie Zucker oder Polyole.
- 24) Reaktive Tintenstrahldruckertinte nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Eisen(III)-salzlösung 1-10% Eisen(III)salz, 0-20% eines löslichen Sulfats, 0-10% Azetate zur Einstellung des pH-Werts, 0-30% eines organischen Lösungsmittels als Feuchthaltemittel, einer Polyhydroxyverbindung zur Viskositätseinstellung, und 0-5% Detergens enthält.
- 25) Reaktive Tintenstrahldruckertinte nach einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass diese 1-10% Eisen(III)sulfat oder Eisen(III)chlorid oder Eisenaluminiumsulfate bzw. Eisenaluminiumsulfat-chlorid-Mischungen enthält.
- 26) Reaktive Tintenstrahldruckertinte nach einem der Ansprüche 20 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass diese Eisen(III)-salzlösung 1-10% Eisen(III)salz, 0-20% Alkali- oder Ammoniumsulfate und 0-10% Alkali- oder Ammoniumazetate zur Einstellung des pH-Werts enthält.

- 27) Reaktive Tintenstrahldruckertinte nach einem der Ansprüche 20 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass diese 5% Eisen(III)sulfat, 5% Ammonium- oder Alkalisulfat, 0-10% Ammonium- oder Alkaliazetat, bis zu 20% Glyzerin und 0-5% eines eisenverträglichen Detergens enthält.
- 28) Reaktive Tintenstrahldruckertinte nach einem der Ansprüche 20 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Eisen(II)salz teilweise oder vollständig durch Eisen(III)salz ersetzt ist, und das Eisen(II)salz durch Zutritt von Luftsauerstoff oder durch Oxidationsmittel teilweise oder vollständig in das Eisen(III)salz umgewandelt wird.
- 29) Reaktive Tintenstrahldruckertinte nach einem der Ansprüche 20 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktive Tinte im Vorratsbehälter des Druckers, Druckertanks oder in Refillflaschen in Verkehr gebracht, gelagert und oder verwendet wird.
- 30) Druckertanks oder Tintenrefillflaschen, dadurch gekennzeichnet, dass diese mit einer reaktiven Tintenstrahldruckertinte nach einem der Ansprüche 20 bis 28 gefüllt sind.