



(11) **EP 2 199 094 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
23.06.2010 Patentblatt 2010/25

(51) Int Cl.:
B41M 3/00 ^(2006.01) **B41M 5/52** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08022228.4**

(22) Anmeldetag: **22.12.2008**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA MK RS

(71) Anmelder: **Mondi Uncoated Fine & Kraft Paper
GmbH
1032 Wien (AT)**

(72) Erfinder:
• **Schalkhammer, Thomas Dr.
3072 Kasten (AT)**
• **Palkovits, Roland Dr.
2700 Wiener Neustadt (AT)**
• **Kornherr, Andreas Dr.
1100 Wien (AT)**

(74) Vertreter: **Landgraf, Elvira
Schulfeld 26
4210 Gallneukirchen (AT)**

(54) **Verfahren zur farbgebenden Beschriftung von Oberflächen**

(57) Die Erfindung betrifft ein reaktives Tintenstrahl-druckverfahren zur Durchführung auf Substraten wie Papier, Pappe, Wellkartons, Folien, spritz- oder druckge-gossenen Kunststoffteile, Metall, keramischen Oberflä-chen, Lackschichten oder Korrosionsschutzschichten, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Substrate mit ei-nem Polyphenol beschichtet werden, und eine reaktive Tinte bestehend aus zumindest einem gelösten Metall-salz gewählt aus der Gruppe der Verbindungen von Ei-

sen, 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 ge-bildet wird, sowie geeignete beschichtete Materialien und ein Schreibsystem zur Durchführung des Verfah-rens.

EP 2 199 094 A1

Beschreibung

[0001] 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 in das zu beschriftende 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

[0002] Bekannt sind reaktive Tinten (GB1469437, 1977-04-06, OZALID CO LTD; LANDAU R von Ink OZALID CO Ltd), die, wenn sie auf eine alkalische Oberfläche gebracht werden, aus einer Vorstufe einen farbigen Ausdruck liefern. Eine wässrige Lösung enthält ein Eisen- oder Titanchelat, einen 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 werden gemischt 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 Polyvinylpyrrolidon, Cellulosehydroxypropoxyether oder Polyamid. Träger sind Glycole, Glycolether, Ester und 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. Methylgallate, 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 Materials 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 Inkjet-Tinten aus dem Tannin der Kaki (KR20040012361, 2004-02-11, SON GYU, YOUNGDONG AGRICULTURAL) 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.

[0003] Bekannt ist eine Inkjet-Tinte, die das Verstopfen der Düsen verhindern soll (JP2005272762, 2005-10-06, KONO MONICHIRO; IIDA YASU HARU 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-hydroxyphenyl)methan.

Bekannt ist ein farbreaktives Schreibmaschinenpapier (GB856188, 1960-12-14, NEALE DAVID JOHN von CARIBONUM LTD) unter Verwendung eines farblosen "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 Kopiervorgang (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.

[0004] 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-Farbpredcursor 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 Reaktanten: 1.) Elektronen-übertragenden Farbtönen 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 DINZEO) 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.

[0005] 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 farbbilden-

den 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 druckgegossene Kunststoffteile, Metall, keramische Oberflächen, Lackschichten oder Korrosionsschutzschichten in Betracht.

[0006] Metallphenol-Komplexe sind in vielen Bereichen im Einsatz von Tinten, Druck- und Färbeverfahren bis 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.

[0007] 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.

[0008] 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.

[0009] Diese Vertrags- (und teilweise auch Kanzleintinten) waren bis in die 1960er Jahre auch für Füllfederhalter üblich, zumindest im Geschäftsbereich. Da die Verwen-

dung 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 Füllfedernproduzent 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.

[0010] 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.

[0011] 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

[0012] 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.

[0013] Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es ein

Verfahren zur Herstellung derartiger beschichteter Materialien bereitzustellen.

[0014] 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

[0015] 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.

[0016] 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 Farbkompo-

- nenten 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

[0017] 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 Inkjetintinten deutlich limitiert.

[0018] 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.

[0019] 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).

[0020] 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,...).

[0021] Die Tinte besteht bevorzugt aus einer 1-20%igen, bevorzugt 1-10%igen Lösung eines reaktiven Metallsalzes (Eisen, Titan, Wolfram, Molybdän). 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.

[0022] 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 eisenbindende 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.

Es bieten sich 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 Eisengluconat 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. Auch Eisenlaktat mit abgesenktem pH-Wert eignet sich als Druckertinte.

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 Ein-

dringen 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.

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.

[0023] 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.

[0024] 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.

[0025] 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.

[0026] Die folgenden Beispiele beschreiben die technische Realisierung ohne diese zu beschränken:

Beispiel 1. Beschichtung auf Papier

[0027] 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, Carboxymethylcellulose, 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

[0028] Aufbau laut Beispiel 1. Die Gallussäure wird durch Tannin, Ellagsäure, Gallussäureester (insbeson-

dere 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

[0029] Durch Zusatz von Farbpigmenten oder Weißmacher (Calciumcarbonat, organische Weißpigmente, Titanoxid, Clay kann das Material abgetönt werden.

Beispiel 4: UV-Schutz

[0030] 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

[0031] 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, Alkoholster 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

[0032] 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.

[0033] 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.

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 Phenol oder deren Derivate 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 aufgebrachten oder

in die Oberfläche eingebrachten Polyphenolen oder carboxylierten Phenolen vorzugsweise Tannin, Gallussäure, Ellagsäure, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Trihydroxybenzole, Salizylsäure, Vanillinensäure, 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 papier-technische Verfahren wie Aufrakeln, Sprühen, Tauchbeschichten oder gängige Druckverfahren, wie Tief- Flexo-, Sieb-, Offset-, Digitaldruck, Curtain Coating oder Walzenauftragsverfahren mit Walzen-Gleich- oder Gegenlauf erfolgt. 5
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 Inkjetintinte verwendet werden und die reaktiven Metallsalze als Beschichtung aufgebracht werden und die Farbe sofort nach dem reaktiven Bedrucken sichtbar wird. 10 20 25
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. 30
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** mit Kupfer grüne und blaue Farben abhängig vom Polyphenol erzeugt werden. 35
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. 40
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** mit Titanat gelbe Farben mit Polyphenol erzeugt werden. 45
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, substanzial Eisen-bindender Konzentration enthält. 50 55
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, Lack-schichten oder Korrosionsschutzschichten mit reaktiven Empfängerschichten aus Polyphenolen oder carboxylierten Phenolen beschichtet werden.

17. Beschichtetes Produkt nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** 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.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 08 02 2228

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	EP 0 985 538 A (XEROX CORP [US]) 15. März 2000 (2000-03-15) * das ganze Dokument * * Absatz [0088] *	1-15,18	INV. B41M3/00 B41M5/52
D,Y	GB 24560 A A.D. 1897 (COX FRED [DE]; KORNACHER FRITZ [DE]; BRUMM MARCUS [DE]) 11. Dezember 1897 (1897-12-11) * das ganze Dokument *	1-15,18	
X	----- * das ganze Dokument *	16,17	
Y	GB 1 116 159 A (DYMO INDUSTRIES INC) 6. Juni 1968 (1968-06-06) * das ganze Dokument *	1-15,18	
D,Y	DE 25 05 077 A1 (PELIKAN WERKE WAGNER GUENTHER) 19. August 1976 (1976-08-19) * das ganze Dokument *	1-15,18	
X	----- JP 09 228292 A (ASAHI DENKA KOGYO KK) 2. September 1997 (1997-09-02) * Zusammenfassung *	16,17	
X	----- EP 1 029 703 A (OJI PAPER CO [JP]) 23. August 2000 (2000-08-23) * Zusammenfassung *	16,17	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) B41M
A	----- MARTIN HEINRICH KLAPROTH, FRIEDRICH WOLFF: "Chemische Wörterbuch zweiter Band" 1807, , BERLIN , XP002532349 * Seiten 392-393 *	1-18	
X	----- GB 666 450 A (NCR CO) 13. Februar 1952 (1952-02-13) * das ganze Dokument *	1-18	
X	----- US 5 123 999 A (HONNORAT ANDRE [FR] ET AL) 23. Juni 1992 (1992-06-23) * Spalte 3 *	16	
	----- -/-		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 12. Oktober 2009	Prüfer Vogel, Thomas
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 4
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 08 02 2228

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	US 2003/134093 A1 (KITAMURA RYU [JP] ET AL) 17. Juli 2003 (2003-07-17) * Zusammenfassung *	2	

A	US 4 111 702 A (FRAIK ROBERT D) 5. September 1978 (1978-09-05) * Zusammenfassung * * Ansprüche 1-3 *	2	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
4	Recherchenort München	Abschlußdatum der Recherche 12. Oktober 2009	Prüfer Vogel, Thomas
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 B2 (PD4C03)



Nummer der Anmeldung

EP 08 02 2228

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung Patentansprüche, für die eine Zahlung fällig war.

☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für jene Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war, sowie für die Patentansprüche, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:

☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

☒ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:

☐ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:

☐ Der vorliegende ergänzende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen (Regel 164 (1) EPÜ).



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 08 02 2228

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 1, 2-15(teilweise) und 16-18

Ein Verfahren nach Anspruch 1 bei dem ein Polyphenol verwendet wird, ein Produkt nach Anspruch 16 sowie ein Schreibsystem nach Anspruch 18.

2. Ansprüche: 2-15(teilweise)

Ein Verfahren nach Anspruch 2 bei dem ein carboxyliertes Phenol verwendet wird.

3. Ansprüche: 2-15(teilweise)

Ein Verfahren nach Anspruch 2 bei dem ein sulfoniertes Phenol verwendet wird.

4. Ansprüche: 2-15(teilweise)

Ein Verfahren nach Anspruch 2 bei dem ein phosphoryliertes Phenol verwendet wird.

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 08 02 2228

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-10-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0985538	A	15-03-2000	BR	9904158 A	03-10-2000
			CA	2279695 A1	11-03-2000
			DE	69928877 T2	29-06-2006
			JP	2000094663 A	04-04-2000
			US	6312121 B1	06-11-2001
			US	2001050700 A1	13-12-2001

GB 189724560	A	11-12-1897	KEINE		

GB 1116159	A	06-06-1968	AT	266172 B	11-11-1968
			BE	677503 A	01-08-1966
			NL	6603012 A	09-09-1966

DE 2505077	A1	19-08-1976	KEINE		

JP 9228292	A	02-09-1997	JP	3511225 B2	29-03-2004

EP 1029703	A	23-08-2000	CN	1264650 A	30-08-2000
			DE	60010542 D1	17-06-2004
			DE	60010542 T2	12-05-2005

GB 666450	A	13-02-1952	KEINE		

US 5123999	A	23-06-1992	FR	2650606 A1	08-02-1991
			GB	2235157 A	27-02-1991
			IT	1242789 B	18-05-1994

US 2003134093	A1	17-07-2003	KEINE		

US 4111702	A	05-09-1978	KEINE		

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- GB 1469437 A [0002]
- GB 1292831 A [0002]
- FR 2028486 A1 [0002]
- DE 1946393 A1 [0002]
- GB 1350930 A [0002]
- NL 7103180 A [0002]
- FR 2084649 A5 [0002]
- DE 2112380 A1 [0002]
- JP 2265978 A [0002]
- JP 58183769 B [0002]
- JP 57207659 B [0002]
- JP 9059547 B [0002]
- KR 20040012361 [0002]
- JP 2005272762 B [0003]
- JP 1241487 A [0003]
- GB 856188 A [0003]
- JP 57087987 B [0003]
- GB 191016515 A [0003]
- GB 943401 A [0003]
- NL 267030 A [0003]
- NL 248292 A [0003]
- GB 991599 A [0003]
- BE 595169 A [0003]
- DE 1269630 B1 [0003]
- JP 4307289 B [0004]
- JP 1271284 A [0004]
- JP 60083886 B [0004]
- JP 60083885 B [0004]
- JP 60063192 B [0004]
- GB 189724560 A [0004]
- GB 280088 A [0004]
- DE 2505077 [0005]
- JP 61056119 B [0006]