

51

Int. Cl. 3:

C 09 D 11/16

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

11

Patentschrift 25 05 077

21

Aktenzeichen: P 25 05 077.5-43

22

Anmeldetag: 7. 2. 75

43

Offenlegungstag: 19. 8. 76

44

Bekanntmachungstag: 22. 5. 80

45

Ausgabetag: 29. 1. 81

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

30

Unionspriorität:

32 33 31 —

54

Bezeichnung: Wäßrige Schreib- und -druckflüssigkeit

73

Patentiert für: Pelikan AG, 3000 Hannover

72

Erfinder: Krüger, Ellen, 3012 Langenhagen; Kunkel, Ernst, 3000 Hannover
Pietsch, Günter, 3004 Isernhagen

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

US 34 38 927

US 33 63 338

US 33 63 337

US 33 63 336

US 31 08 896

DE 25 05 077 C 3

Patentansprüche:

1. Wäßrige Schreib- und Druckflüssigkeit, die beim Schreiben bzw. Drucken eine unsichtbare Schrift bzw. Druck hinterläßt und Gallussäure und ein Bindemittel enthält, wobei die unsichtbaren Schriftzeichen durch Reaktion mit einer ein Schwermetallsalz enthaltenden Entwicklerflüssigkeit sichtbar gemacht werden können, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei einem pH-Wert von 5-6 aus bis zu maximal etwa 10 Gew.-% eines Gemischs von 30-20% Gallussäure und 70-80% Alkali- bzw. Ammoniumgallat sowie hochmolekularem Polyvinylpyrrolidon bzw. Gummiarabicum als Bindemittel und Natriumhydrogensulfit als Reduktionsmittel besteht.

2. Wäßrige Schreib- und Druckflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis von etwa 30-20% Gallussäure und 70-80% Alkaligallat durch Zugabe von solcher Menge Alkalihydroxid oder Aminbase erreicht wird, daß etwa 30-20% der Gallussäure in das Alkalisalz bzw. Aminsalt überführt worden sind.

Die Erfindung betrifft ein System zur Erzeugung farbiger lesbarer Schriftzeichen mit Hilfe einer farb-bildenden Reaktion zwischen Gallussäure und Schwermetallen.

Die Farbreaktion zwischen Gallussäure und Schwermetallen, wie z. B. Eisen- und Vanadinsalzen, ist bekannt. Die Eisengallus-Reaktion wird u. a. zur Herstellung von dokumentenechten Tinten genutzt. Die Erfindung will diese Reaktion auf dem Gebiet des programmierten Lernens der Fälschungssicherung und bei ähnlichen Vorgängen anwenden. All diese Anwendungsgebiete haben den gleichen Mechanismus: Eine farblose, unsichtbare, die Gallussäure enthaltende Markierung kann durch Kontaktieren mit einer ein Schwermetallsalz aus der Eisen- oder Vanadinreihe enthaltenden Entwicklerflüssigkeit farbig sichtbar gemacht werden. Die Schwierigkeit bei der Anwendung von Gallussäure als Reaktant in der farblosen Schreib- oder Druckflüssigkeit besteht in der relativ geringen Löslichkeit von Gallussäure in wäßrigen Medien. Ein geringer Gehalt an Gallussäure gibt aber nur eine schwach gefärbte Markierung beim Entwickeln mit Schwermetallsalzlösungen. Verbessert man die Löslichkeit der Gallussäure durch Mitverwenden von niedrig siedenden wassermischbaren Lösungsmitteln als Lösungsvermittler, erhält man zwar einen höheren Gehalt an Gallussäure, muß jedoch gleichzeitig einige Nachteile in Kauf nehmen: Leichte Flüchtigkeit und Eindicken der Markierungs-lösungen, Ausfallen kristalliner Bestandteile infolge Lösungsmittelverlustes, Erhöhung des Preises, Luftverschmutzung durch verdunstende Lösungsmittel, Toxizität, Brennbarkeit und andere mehr.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, diese vorgenannten Nachteile bei der Verwendung von Gallussäure weitgehend auszuschalten. Es hat sich ge-

zeigt, daß Gallussäure in wäßrigen Medien sich fast farblos löst, wenn man nicht Gallussäure allein einsetzt, sondern ein Gemisch von etwa 70-80% Alkali- bzw. Ammoniumgallat mit etwa 30-20% Gallussäure gemischt verwendet. Dieses Mischungsverhältnis kann auch dadurch erreicht werden, daß man etwa 70-80% der vorhandenen Gallussäure durch Zugabe entsprechender Menge Alkalihydroxid oder Aminbase in das Alkalisalz bzw. Aminsalt überführt. Das sich dabei bildende Gemisch aus Alkali- bzw. Ammoniumgallat und überschüssiger freier Gallussäure kann bei einem pH-Wert von 5-6 bis zu 10 Gew.-% in Wasser ohne Schwierigkeiten gelöst werden. Diese Konzentration ist für die Erzeugung intensiver Farbmarkierungen völlig ausreichend, aber auch notwendig.

Dabei wird im pH-Bereich zwischen 5 u. 6 erfahrungsgemäß verhindert, daß sogenannte Vorreaktionen stattfinden, nämlich Reaktionen, bei denen vorzeitig eine Verfärbung ins Bräunliche hinein stattfindet, womit das System der unsichtbaren Markierungen unbrauchbar gemacht wird.

Um jedoch auch eine leicht gelbliche bis schwach hellbräunliche Verfärbung der Gallussäure-Gallat-Lösung völlig auszuschalten ist es zweckmäßig, wenn dieser Lösung reduzierende Substanzen wie Natriumhydrogensulfit zugesetzt werden.

An Hand einiger Beispiele sei die Erfindung näher erläutert.

Beispiel 1

Wasser	82,14
Gallussäure	10,00
Natriumhydrogensulfit	1,00
NaOH	1,76
hochmolekulares Polyvinylpyrrolidon	5,00
Alkylarylpolyglykoläther (Netzmittel)	0,10

Die Lösung ist bei einem pH-Wert von 5-6 nur blaß gelblich gefärbt und liefert völlig farblose Markierungen auf einem Trägermaterial; etwa 75% der Gallussäure sind in Natriumgallat umgesetzt.

Beispiel 2

Wasser	82,14
Gallussäure	2,50
Natriumgallat	7,50
Natriumhydrogensulfit	1,76
hochmolekulares Polyvinylpyrrolidon	5,00
Alkylarylpolyglykoläther (Netzmittel)	0,10

Diese Lösung ist bei einem pH-Wert von 5-6 nur blaß gelblich gefärbt und liefert völlig farblose Markierungen auf einem Trägermaterial; etwa 75% der Gallussäure sind in Natriumgallat umgesetzt.

Beispiel 3

Wasser	76,83
Gallussäure	8,00
Diäthanolamin	3,67
Natriumhydrogensulfit	1,50
Gummiarabicum	10,00

Die Lösung eignet sich zum Herstellen farbloser Markierungen auf einem Trägermaterial. Ca. 75% der Gallussäure liegen als Diäthanolaminsalze vor.