



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 101 28 807 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
G 01 N 31/22

②① Aktenzeichen: 101 28 807.7
②② Anmeldetag: 18. 6. 2001
④③ Offenlegungstag: 12. 12. 2002

DE 101 28 807 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:
101 27 674. 5 10. 06. 2001

⑦① Anmelder:
Oeste, Franz Dietrich, 35274 Kirchhain, DE

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Indikatoren für Nässe und/oder Feuchtigkeit

⑤⑦ Die Erfindung beschreibt Indikatoren für Nässe und/oder zu hohe Gasfeuchtigkeit. Mit den Indikatoren gelingt der einfache optisch visuell erkennbare Nachweis von temporär feucht gewordenen und/oder zu hoher relativer Gasfeuchte ausgesetzten Gütern. Das Markierungsverfahren ist für alle Arten von Gütern und Gegenständen geeignet, unabhängig davon, ob sie als Papier, Holzwolle, Textil, Fäden, Streifen, Aufkleber, Granulat, Sägespäne, Spanplatten, Bretter, Mauerwerk, Stroh oder Heu zum Einsatz gebracht werden.

DE 101 28 807 A 1

[0001] Die Erfindung beschreibt Indikatoren für Nässe und/oder zu hohe Gasfeuchtigkeit. Mit den Indikatoren gelingt der einfache optisch visuell erkennbare Nachweis von temporär feucht gewordenen und/oder zu hoher relativer Gasfeuchte ausgesetzten Gütern. Das Markierungsverfahren ist für alle Arten von Gütern und Gegenständen geeignet, unabhängig davon, ob sie als Papier, Holzwolle, Textil, Fäden, Streifen, Aufkleber, Granulat, Sägespäne, Spanplatten, Bretter, Mauerwerk, Stroh oder Heu zum Einsatz gebracht werden.

[0002] Ob ein verpacktes Gut bereits feucht war oder nicht, sieht man dem Gut selbst oder auch seiner Verpackung, die im Weiteren auch als Packmittel bezeichnet wird, in vielen Fällen gar nicht an. Dies ist besonders bedenklich, wenn z. B. unhygienische Stoffe, z. B. Urin oder Kot an die Verpackung von Lebensmitteln gelangt ist oder wenn Meerwasser korrosionsempfindliche Teile von wertvollen Maschinen zerstört hat, die unzureichend verpackt waren.

[0003] Bei vielen Gütern ist es notwendig, diese nicht nur vor der fühlbaren Wasserfeuchtigkeit zu schützen oder zu lagern, sondern auch dafür zu sorgen, daß sie keiner hohen relativen Luftfeuchtigkeit ausgesetzt werden. Diese Gegenstände vor hoher Luftfeuchtigkeit zu schützen, ist z. B. bei wertvollen korrosionsempfindlichen Maschinenteilen, Computern, wertvollen Büchern, Kunstwerken, dem Inventar vieler Museen, Kunstsammlungen, wertvollen Malereien an den Mauern alter Gebäude, eine wichtige Aufgabe. Derzeit sind als Indikatoren dafür in Gebrauch Hygrometer, die den aktuellen Feuchtigkeitsgehalt der Luft anzeigen. Diese Geräte geben aber keinen Hinweis auf mögliche Ereignisse unzulässig hoher Feuchtigkeitsgehalte in der Vergangenheit. So können Kunstwerke an Wänden von Räumen hängen, deren Raumluft zwar den vorgeschriebenen relativen Feuchtigkeitsgehalt zwar innehat, wobei aber die Bildrückseiten sich im Kontakt mit der kühlen und/oder feuchten Wand und sich damit in einer Raumlokalität mit einer unzulässig hohen relativen Luftfeuchte befinden. Hier ist ein Bedarf nach technischen Mitteln, die anzeigen, ob der notwendige Feuchtigkeitsgehalt in einem Zeitraum eingehalten worden ist oder nicht.

[0004] Es stellt sich daher die Aufgabe, Indikatoren zu entwickeln, die

- a) eine zu irgendeinem Zeitpunkt naß gewordene Stelle des Indikators durch eine auffallende und möglichst wasserfeste beständige Verfärbung des Indikators anzeigen.
- b) eine zu irgendeinem Zeitpunkt mit wasserhaltiger Gasphase mit einer vorbestimmten Wasserkonzentration durch eine auffallende und wasserfeste irreversible Verfärbung der Verpackung anzeigen.

[0005] Das Kennzeichen der Verfärbung des Indikators soll auch beliebig lange nachher auch im trocknen Zustand deutlich anzeigen, daß eine Durchfeuchtung stattgefunden hat.

[0006] Diese Aufgabe kann mit den erfindungsgemäßen Indikatoren gelöst werden. Die Indikatoren enthalten eine Markierungssubstanz.

[0007] Die erfindungsgemäßen markierungssubstanzhaltigen Indikatoren können auf folgenden Wegen hergestellt werden: Dazu wird ein zur Bildung farbiger Komplexe neigendes ungiftiges in Wasser unlösliches oder schwer in Wasser lösliches Metall, Oxid und/oder Mischoxid als Beschichtung oder in anderer Weise mit einem Teil des gewünschten Indikatorträgers, der z. B. ein Packmittel sein

kann oder mit dem gesamten Indikatorträger, hier z. B. das Packmittel, in Kontakt gebracht. Die Indikatorträger können auch ganz und gar oder zum Teil aus diesem Bestandteil der Indikatorsubstanz bestehen. Anschließend wird ein Komplexbildner als weiterer Bestandteil der Indikatorsubstanz in einer oder mehreren Applikationsformen, z. B. als Flüssigkeit, als Schmelze, als nichtwäßrige Lösung des Komplexbildners in einem nichtwäßrigen Lösungsmittel, als Suspension des Komplexbildners in einem nichtwäßrigen Lösungsmittel oder als Suspension des mikroverkapselten Komplexbildners in einem nichtwäßrigen Lösungsmittel, in einem Pulver, auf Flocken, auf Fasern, oder in der Form von makroskopischen Trägern wie z. B. Papier, Partikel, Fäden, Folien, in einem oder mehreren der Applikationsprozesse wie z. B. Drucken, Spritzen, Sprühen, Airless-Sprühen, Heften, Kleben aufgebracht.

[0008] Es ist eine große Anzahl von Komplexbildnern als Bestandteil der Indikatorsubstanz bekannt, die in der Lage sind, mit Eisen oder Mangan, den für den erfindungsgemäßen Zweck bevorzugten Metallen farbige Komplexe zu bilden und die sich daher besonders als Komponenten der Indikatorsubstanz eignen. Beispiele dafür sind die Stoffe 2,2'-Bipyridin, 2,2'-Bichinolin, 2,4,6-Tri-2-pyridyl-1,3,5-triazin, 1.10-Phenanthrolin, Dimethylglyoxim, Dithizon, Cupron, Cuproin, Rubeanwasserstoffsäure und ihre Salze, 1-Nitroso-2-Naphthol, Alizarin S, Chromotropsäure, Aluminon, Titan gelb, Oxin, Chinalizarin, Magneson. Bevorzugt für das erfindungsgemäße Verfahren sind solche Komplexbildungsreaktionen, die zu wasserunlöslichen Farbkomplexen führen und die keine giftigen oder umweltgefährdenden Komponenten enthalten oder freisetzen. Besonders bevorzugt ist die erfindungsgemäße Variante, die Komplexbildung mit schwerlöslichen dreiwertiges Eisen enthaltenden Oxiden in der Gegenwart von Reduktionsmitteln als weiterem möglichen Bestandteil der Indikatorsubstanz durchzuführen. Die Verwendung von ungiftigen Reduktionsmitteln ist hier bevorzugt. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von einem oder mehreren Ascorbinsäurederivaten, darunter insbesondere der von Ascorbinsäure, dem Calciumsalz der Ascorbinsäure und den Estern und Anhydriden der Ascorbinsäure mit Alkoholen und Carbonsäuren als Reduktionsmittelkomponente in der Indikatorsubstanz. Weiterhin ist die Anwendung von Thiosulfat als reduzierende Komponente bevorzugt.

[0009] Es ist auch möglich, den Komplexbildner zusammen mit dem Metall, Oxid und/oder Mischoxid und ggf. mit dem Reduktionsmittel trocken oder in einem weitgehend wasserfreien Lösungsmittel oder Suspensionsmittel vorzumischen und die derart gewonnene Indikatorsubstanz dann auf den Indikatorträger zu applizieren.

[0010] Vorzugsweise wird das Metall, Oxid und/oder Mischoxid in einem großen stöchiometrischen Überschuß in Bezug auf das Komplexmierungsmittel und auch in Bezug auf das Reduktionsmittel in der Indikatorsubstanz eingesetzt. Dadurch wird die Freisetzung färbender oder gelöster Substanz bei der Befeuchtung aus dem Indikator minimiert oder vorzugsweise ganz unterbunden.

[0011] Weniger bevorzugt kann zur Applikation der Indikatorsubstanz auf den Träger auch umgekehrt verfahren werden, indem der Indikatorträger zuerst mit dem Komplexbildner und ggf. Reduktionsmittel belegt wird und dann anschließend mit dem Metall, Oxid und/oder Mischoxid belegt wird.

[0012] Bei Kontakt flüssigen Wassers mit dem Indikator während des Kontaminationsprozesses kommt es dann zur Reaktion des Komplexbildners mit dem Metall, Oxid und/oder Mischoxid und ggf. Reduktionsmittel unter Farbreaktion.

[0013] Die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Metalle, Oxide und/oder Mischoxide als Indikatorsubstanzkomponenten sind solche, die Eisen und/oder Mangan enthalten. Besonders bevorzugt sind diejenigen Indikatorsubstanzen, die Eisen enthalten. Ebenfalls einsetzbar aber weniger bevorzugt als Indikatorsubstanzkomponenten sind Metalle, Oxide und/oder Mischoxide aus den Gruppen Aluminium, Erdalkalien, seltene Erden, Titan, Silizium, Zinn, Zirkonium, Vanadium, Molybdän, Cobalt, Kupfer, Nickel, Zink. Zu den bevorzugt einsetzbaren Farbkomplexbildnern als Indikatorsubstanzkomponenten gehören die organischen Komplexbildner. Vorzugsweise sind die eingesetzten Komplexbildner in organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Alkoholen oder Ketonen nicht unlöslich.

[0014] Zu den für den erfindungsgemäßen Zweck der farblichen Markierung von Gütern mit Indikatorsubstanzen besonders bevorzugten Farbkomplexbildner-Stoffgruppen als Indikatorsubstanzkomponenten zählen die mindestens einen Farbkomplexbildner aus den Gruppen der aromatischen Verbindungen enthaltenden Substanzen. Die Indikatorsubstanzkomponenten enthalten besonders bevorzugt aromatische Farbkomplexbildner, die dadurch ausgezeichnet sind, daß sie mindestens einer Verbindung aus den Gruppen der

- monocyclischen und/oder polycyclischen aromatischen Heterocyclen,
- monocyclischen und/oder polycyclischen aromatischen Stickstoffheterocyclen,
- monocyclischen und/oder polycyclischen symmetrischen Triazinderivate,
- monocyclischen und/oder polycyclischen Pyridinderivate
- an monocyclische und/oder polycyclische aromatische Cyclen oder an monocyclische und/oder polycyclische aromatische Heterocyclen gebundenen Hydroxy-Substituenten,
- an monocyclische und/oder polycyclische aromatische Cyclen oder an monocyclische und/oder polycyclische aromatische Heterocyclen gebundenen Carboxy-Substituenten,
- an monocyclische und/oder polycyclische aromatische Cyclen oder an monocyclische und/oder polycyclische aromatische Heterocyclen gebundenen Carboxylat-Substituenten,
- an monocyclische und/oder polycyclische aromatische Cyclen oder an monocyclische und/oder polycyclische aromatische Heterocyclen gebundenen Carboxylsäure-Substituenten,

angehören, da diese Stoffe mit den genannten Schwermetallen, insbesondere mit dem Eisen stabile farbige Komplexe bilden können, die sich gut für die erfindungsgemäße Farbmarkierung eignen und die entweder für sich wasserunlöslich sind, oder von den Indikatorkomponenten durch sorptive Prozesse immobilisiert sind.

[0015] Für den erfindungsgemäßen Farbmarkierungszweck, z. B. im Bereich der Packmittelherstellung hervorragend geeignete und daher besonders bevorzugte Farbkomplexbildner-Stoffgruppen als Indikatorkomponenten, sind die mit mehreren Hydroxylgruppen und/oder Carboxylsäuregruppen substituierten mono- oder polycyclischen aromatischen Verbindungen, weil sie keine oder nur eine geringe Toxizität besitzen, und weil sie außerordentlich fest mit dem Packmittel verbunden bleiben. Vorzugsweise gehören sie mindestens einer Verbindung aus den Gruppen der pflanzlichen Gerbstoffe, gerbstoffhaltigen Pflanzenteile, der Gerbstoffderivate, Harzgerbstoffe, Gerbsäure, Tannin, Gallus-

säure, niedermolekulare Huminsäuren, Fulvosäuren, Lignine, Lignin-Extrakte und Lignin-Abbauprodukte, natürliche und künstliche huminsäureähnliche Abbauprodukte natürlicher organischer Substanzen, insbesondere aus den Gruppen der Fulvosäuren, Oxidationsprodukte aus Torfen, Braunkohlen und Steinkohlen, die beim oxidierenden Abbau entstehen, enthaltend Strukturelemente aus den Gruppen der Phenolcarbonsäuren, künstliche Oxidationsprodukte aus der alkalischen Oxidation von mehrwertigen Phenolen, an. Unter diesen Stoffen sind wiederum diejenigen natürlichen Ursprungs besonders bevorzugt. Besonders bevorzugt ist es, diese Stoffe in der Gegenwart von Reduktionsmitteln, vorzugsweise Ascorbinsäure, unter Verwendung schwerlöslicher oxidischer Eisenverbindungen zur Farbmarkierung einzusetzen.

[0016] Aber auch anorganische Komplexbildner, die ungiftige bzw. unlösliche Komplexe bilden können, z. B. Ammoniumthiocyanat, Kaliumhexacyanoferrat(II), können als Komplexbildnerbestandteil der Indikatorsubstanz im Packmittel eingesetzt werden.

[0017] Zusätzlich können die zum Aufdrucken verwendeten Komplexbildnerlösungen weitere vorzugsweise ungiftige und/oder immobile Hilfsstoffe enthalten, z. B. aus den Gruppen der tensidwirksamen Stoffe, der viskositäts erhöhenden Stoffe und der lösungsvermittelnden Stoffe, der wasserbindenden Stoffe, der Harze und Wachse sowie der künstlichen und modifizierten natürlichen Polymeren, die als Wirksubstanzbestandteil in der Indikatorsubstanz vorliegen.

[0018] Bei Textilien und anderen flexiblen Indikatorträgern, wie z. B. Papier, Vlies, Nadelfilz, Fäden als Packmittelstoffe, die im Herstellungsprozeß als bahnförmige Materialien verarbeitet werden, wird der Komplexbildner in der Indikatorsubstanz vorzugsweise auf bahnförmige Material appliziert. Dabei kann sich die Beschichtung mit Komplexbildner auch auf einfache Elemente, z. B. Linien, Ornamente, Warenzeichen, Symbole, Schriftzeichen beschränken. Aber auch feste oder auch sperrige Indikatorträger, z. B. Bretter und Spanplatten lassen sich durch Besprühen, Tauchen, Streichen, Aufkleben, Benageln, Aufschrauben, Aufnieten oder Aufdrucken mit Indikatorsubstanz ausrüsten.

[0019] Das gegebenenfalls zuvor aufgebrachte schwerlösliche künstliche und/oder natürliche Oxid und/oder Mischoxid als Bestandteil der Indikatorsubstanz kann durch eine Reihe an und für sich bekannter Verfahren, wie z. B. durch Ausfällung auf den Fasern im Papierherstellungsprozeß oder durch Tränken des Bahnmaterials mit anschließender Fällung oder durch Beschichten der Fasern mittels Oxidpartikeln und Bindemitteln oder auch durch Tränken und Streichen sperriger oder bahnförmiger Packmaterialien mit Salzlösungen und anschließendem Ausfällen der Oxide, Waschen und Trocknen, hergestellt werden.

[0020] Ähnlich kann auch die Herstellung von partikulären markierungssubstanzhaltigen Indikatoren durchgeführt werden. Diese werden als solche während ihrer Herstellung oder in einem Folgeprozeß durch an und für sich bekannte Verfahren, vorzugsweise durch Ausfällung mit den Oxiden oder Mischoxiden beschichtet. Anschließend werden die Farbkomplexbildner und ggf. Reduktionsmittel mittels nicht-wäßriger Systeme auf die Oxidbeschichtung aufgetragen.

[0021] Es ist bei den partikulären Stoffen nicht notwendig, daß die erzeugten Partikel mit den Farbkomplexbildner-Oxid-haltigen Indikatorsubstanzen für sich alleine eingesetzt werden. Vorzugsweise können sie nämlich nur in geringer Menge einem wesentlich größeren Anteil von Partikeln, z. B. das z. B. als Packmittelschüttung eingesetzt wird,

beigemischt werden. So können z. B. schwarze Packmittelpartikel (z. B. Aktivkohle), die sich allein nicht zur Anfärbung eignen, bereits durch Hinzufügen der erfindungsgemäßen partikulären Indikatorsubstanzträger in einer Menge von weniger als einem Volumen-Prozent gekennzeichnet werden.

[0022] In vielen Fällen genügt es, wenn nur kleine Bereiche der mit dem Indikator zu markierenden Gegenstände mit Indikatorsubstanz gekennzeichnet werden. So können z. B. Indikator-substanzhaltige Papierstücke in der Form von Kreisen, Etiketten, Punkten, Pfeilen durch Anheften mittels an und für sich bekannter Heftmittel, z. B. Klebstoff, selbstklebenden Beschichtungen, Kunststoff-Etikettiernadeln, Nägel, an geeigneten Stellen des Gutes oder z. B. auch in seiner unmittelbaren Nähe angebracht werden.

[0023] Die Eigenschaft der bisher beschriebenen Indikatoren waren darauf ausgelegt, flüssiges Wasser anzuzeigen. Im folgenden werden Indikatoren beschrieben, die sich dadurch auszeichnen, daß sie nicht nur flüssiges Wasser anzeigen, sondern auch in gleicher Weise, nämlich durch Verfärbung auf einen zu hohen relativen Gehalt von Wasserdampf in der Luft oder im Gasraum allgemein reagieren. Diese erfindungsgemäßen Indikatoren enthalten neben den bereits genannten Wirkstoffen als Indikatoren, nämlich Komplexbildner, Metall und/oder Metalloid und ggf. Reduktionsmittel, zusätzlich hygroskopische Stoffe, die die Bildung von flüssiger wäßriger Phase auf der äußeren und inneren Oberfläche der Indikatoren generieren, sobald ein Mindestgehalt an relativer Luftfeuchtigkeit am Indikator überschritten wird. Die dabei gebildete wäßrige Phase wirkt dann als Reaktionsmedium, in dem die übrigen Indikatorsubstanzkomponenten die gewünschte Farbbildungsreaktion herbeiführen können.

[0024] Vorzugsweise eingesetzte hygroskopische Stoffe als Komponenten der Indikatorsubstanz von Indikatoren, die auf bestimmte relative Luftfeuchtwerte durch Farbumschlag reagieren, sind hygroskopische Salze, deren Lösungen weder saure noch alkalische Reaktionen ergeben. Der Einsatz dieser Salze für sich allein, im Gemisch und auch als Mischungen mit an und für sich nicht-hygroskopischen Salzen ist möglich. Zu den bevorzugten hygroskopischen Salzen gehören die wasserlöslichen Sulfat-, Nitrat- und Halogenid-Salze von Calcium, Magnesium, Ammonium, Kalium, Natrium, Lithium, Zink, und Lithium mit. Besonders bevorzugt sind die Chloride dieser hygroskopischen Salze. Lauge- oder säurebildende Stoffe, wie z. B. Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Aluminiumchlorid, Eisen-III-chlorid und Phosphorpentoxid gehören nicht zu den bevorzugten Bestandteilen der Indikatorsubstanz. Die Höhe des jeweils relativen Feuchtigkeitsgehaltes in dem Gasraum dessen Überschreitung nachzuweisen ist, kann durch die Art des eingesetzten Salzes festgelegt werden. So gelingt es ohne Weiteres mit dem erfindungsgemäßen System, die Überschreitung von relativen Feuchtigkeitsgehalten von über 95% relativer Feuchte bis hinunter zu 10% relativer Feuchte mittels der erfindungsgemäßen Indikatoren nachzuweisen. Eine Reihe von Beispielen der hierfür geeigneten hygroskopischen Salze zum Einsatz als Bestandteil der Indikatorsubstanz mit Angabe der mit dem betreffenden Salz erreichbaren geringstmöglichen relativen Feuchtigkeitsgehalte bei der angegebenen Temperatur findet sich in Lange's Handbook of Chemistry, eighth edition, 1952 herausgegeben von Handbook Publishers, Inc. Sandusky, Ohio, Seiten 1454 und 1455.

[0025] Wie bei die übrigen Indikatorsubstanz-Komponenten kann das hygroskopische Salz auf von den übrigen Salzen räumlich getrennten oder gemeinsamen Indikator-Trägerlokalitäten aufgebracht werden. Vorzugsweise wird das

Salz auf den geeigneten oxidischen Partikeln mit großer Oberfläche aufgebracht, bevor die Farbkomplexbildner und ggf. Reduktionsmittel hinzugefügt werden.

[0026] Als hygroskopische Substanz ebenfalls einsetzbar sind oberflächenreiche hydrophile Substanzen. Dazu zählen auch die als Gele gefällten Substanzen, insbesondere das Kieselgel, z. B. aber auch, wenn auch weit weniger wirksam, die Mischoxidgele Titan- und Zirkonsäuregele, die gefällte Zinnsäure, gefälltes Aluminiumhydroxid, gefällte Eisenhydroxide, gefällte Manganoxide und Manganhydroxide. Besonders hygroskopische Gele werden bei schonender Entwässerung der gefällten Gele mittels überkritischer erhalten. Der Einsatz der Gele zur Entwicklung der wäßrigen Flüssigphase zwecks Farbkomplexbildung ist nicht die bevorzugte Methode, da Migration und Reaktion der Reaktanden in dem mikrokapillaren Reaktionssystem wesentlich längere Zeit in Anspruch nimmt, als mit der salzhygroskopisch gebildeten Flüssigphase.

[0027] Die Anwendungsmöglichkeiten zur Indikation von hohen relativen Feuchtigkeitsgehalten mit den erfindungsgemäßen Indikatoren lassen sich auch dazu nutzen, sog. Kältebrücken an Bauwerkswänden zu lokalisieren: Bei einer gegenüber Außentemperatur erhöhter Innenraumtemperatur und gegebener relativer Luftfeuchtigkeit im Innenraum ist die Innenwandtemperatur dort am niedrigsten, wo sich Kältebrücken in der Wand befinden. Die kalte Wandtemperatur induziert an dieser Stelle eine wesentlich höhere relative Luftfeuchtigkeit. Die kalten Wandbereiche lassen sich als Farbmuster auf dem mit hygroskopischem Salz in der Indikatorsubstanz imprägnierten Papier abbilden.

[0028] Eine weitere Möglichkeit ist die Bestimmung des Feuchtegehaltes von Lebensmitteln, Schüttgütern, Getreide, Futtermitteln, Heu und Stroh. Diese Bestimmung ist aus Sicherheitsgründen zur Vermeidung von Selbstentzündung, Verschimmeln und aus Gründen der Produktqualität von erheblicher Bedeutung. Dazu werden vorzugsweise als Indikatoren ausgerüstete Textilstreifen oder Papierstreifen und ein Temperaturfühler in eine lanzenförmige mit vielen Öffnungen zum Gasaustausch versehene Hohnadel eingeführt. Die Hohnadel wird anschließend in das zu untersuchende Gut eingestochen. Durch jeweilige Ausrüstung der eingesetzten Indikatoren mit Salzen unterschiedlicher Hygroskopie läßt sich die relative Feuchte der untersuchten Güter sehr genau bestimmen.

[0029] Durch Kopplung der Indikatoren mit einem Sensorelement mit Photozelle kann das Eintreten der Farbreaktion auch automatisiert werden.

[0030] Die nachfolgenden Beispiele 1 bis 7 zeigen Herstellung und Wirkung von Indikatoren zum Nachweis von fühlbarer Feuchtigkeit. Das Beispiel 8 zeigt die Herstellung und Wirkung eines Indikatorpapiers zum Nachweis erhöhter relativer Luftfeuchtigkeit.

Beispiel 1

[0031] Papier wird mit einer 5 Gewichts-% Eisen-III-chlorid enthaltenden Lösung getränkt. Anschließend wird das Papier bei 40°C getrocknet. Danach wird das Papier in eine Sodalösung enthaltend 5 Gewichts-% Soda eingetaucht. Anschließend wird das ockerfarbige nunmehr mit einem Mischoxid enthaltend dreiwertiges Eisen und Wasserstoff beladene Papier bis zum salzfreien Waschwasserablauf gewaschen und dann getrocknet. Anschließend wird eine Suspension mittels Dissolver hergestellt, enthaltend 3 Gewichts-% pyrogene Kieselsäure, 0,2 Gewichts-% Tannin und 0,1 Gewichts-% Ascorbinsäure, 3 Gewichts-% Acronal 4L (als 50-prozentige Lösung von Polyacrylester in Ethylacetat) in Methylethylketon. Die Suspension wird in ein

Stempelkissen eingetropfelt und mittels Stempel auf das ockerfarbige Papier aufgedruckt. Nach dem anschließenden Benetzen mit Wasser entwickelt sich auf dem Papier sofort der Stempelaufdruck in schwarzgrauer Färbung. Die Farbe ist wasserfest und läßt sich nicht abspülen.

Beispiel 2

[0032] Gemäß Beispiel 1 hergestelltes mit einem Mischoxid aus dreiwertigem Eisen und Wasserstoff beschichtetes Papier wird hierzu eingesetzt. Anschließend wird eine viskose aber noch fließfähige Suspension mittels Dissolver hergestellt, enthaltend 3 Gewichts-% pulverisierte gasaktivierte Kokosnußaktivkohle, 0,5 Gewichtsprozent Polyethylenwachspulver 0,05 Gewichts-% 2,2'-Bipyridin, 0,1% Tannin, 0,1 Gewichts-% Calciumascorbat und 0,3 Gewichts-% Ascorbylpalmitat in Wasser. Die Suspension wird eintrocknen lassen. Anschließend werden 5 g zerrieben. Dann wird das Pulver mittels Rillenwalzenstempel, der durch die Pulverschüttung läuft, daran adhärirt und als Streifenmuster auf das ockerfarbige Papier aufgedruckt. Nach dem anschließenden Benetzen mit Wasser während des Kontaminationsvorganges entwickelt sich auf dem Papier das Streifenmuster in violettgrauer Färbung. Die Farbe ist wasserfest und läßt sich nicht abspülen.

Beispiel 3

[0033] Gemäß Beispiel 1 hergestelltes mit einem Mischoxid enthaltend dreiwertiges Eisen und Wasserstoff beschichtetes Papier wird hierzu eingesetzt. Anschließend wird eine viskose aber noch fließfähige Suspension mittels Dissolver hergestellt, enthaltend 3 Gewichts-% pyrogene Kieselsäure, 0,2 Gewichts-% Tannin und 0,1 Gewichts-% Ascorbinsäure in Aceton. Die Suspension wird eintrocknen lassen. Anschließend werden 5 g des trockenen Rückstandes in der Reibschale mit 1 g gepulvertem Carrageen, und 1 g Sumatra-Benzoe zerrieben anschließend wird das Pulver mit einem Gemisch aus 70% Aceton, 10% Methylethylketon und 20% n-Butylacetat zu einer Druckpaste angerieben. Das so erhaltene Produkt wird mittels Rillenwalzenstempel als Streifenmuster auf das ockerfarbige Papier aufgedruckt und anschließend das Lösungsmittel aus dem Papier restlos verdampft. Bei Benetzen mit Wasser entwickelt sich auf dem Papier das Streifenmuster in schwarzgrauer Färbung. Die Farbe ist wasserfest und läßt sich nicht abspülen.

Beispiel 4

[0034] Zu 200 ml einer wäßrigen Lösung enthaltend 20 g Eisen-III-chlorid und 10 g Ascorbinsäure wird unter Rühren soviel bei 30°C gesättigte Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt, bis sich eine schwache bleibende Violett-färbung des klaren Filtrats einstellt. Anschließend wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Der trockene Filtrerrückstand wird danach in der Reibschale zu einem puderförmigen Mehl zerrieben. Zu 5 g des so erhaltenen Mischoxids mit Eisen, Mangan und Wasserstoff werden 0,3 g trockener Eichenrindenschliff, 1 g Eisenpulver und 1 g Carboxymethylcellulosepulver hinzugefügt und trocken damit vermischt. Das erhaltene Gemisch wird unter Zusatz von 0,1 g pyrogener Kieselsäure, 0,2 g Ascorbinsäure, 3 g Acronal 4L und 30 g 3-Methoxy-n-butylacetat mittels Dissolver zu einer Flüssigkeit angerührt. Das erhaltene Produkt wird mittels Pinsel auf eine ungehobelte Dachlatte aufgestrichen und 3 h eintrocknen lassen. Nach dem anschließenden Benetzen mit Wasser entwickelt sich auf dem Brett auf dem mit Wasser benetzten Bereich sofort eine schwarzgraue Fä-

bung. Die Farbe haftet am Holz und läßt sich nicht aus dem Holz herauspülen.

Beispiel 5

[0035] 5 g Holzwole werden mit 20 g 30 Gewichtsprozent Eisen-III-chlorid enthaltender Lösung versetzt. Anschließend wird die überschüssige Lösung abgegossen und die Holzwole danach zur orangebraunen Farbe getrocknet. Das getrocknete Material wird anschließend mehrfach in einer 0,5 Gewichtsprozent Natronwasserglas enthaltenden Lösung getaucht. Anschließend wird mit Wasser annähernd neutral gewaschen und danach getrocknet. Zu der so erhaltenen Mischoxidbeschichtung enthaltend Eisen, Silizium und Wasserstoff wird eine Lösung aus 0,2 g gelbem Blutlaugensalz in 50 ml Aceton hinzugefügt und damit vermischt. Anschließend wird das Aceton abgegossen und der feste Rückstand getrocknet. Bei Benetzen mit Wasser entwickelt sich auf der Holzwole-Oberfläche eine graublaue haftfeste Färbung.

Beispiel 6

[0036] 50 g Baumwollfaden, Länge ca. 120 m werden mit einer warmen 2 g/l Gallussäure und 1 g/l Ascorbinsäure enthaltenden Lösung getränkt und danach bei Raumtemperatur getrocknet. Die getrockneten Fäden eignen sich als Indikatoren für den Nachweis der Durchfeuchtung aller Arten von Packmitteln, die als Markierungssubstanzkomponente auf der Basis von eisenhaltigen Oxiden oder Mischoxiden enthalten:

[0037] EisenIIIhydroxidhaltige Papierpackmittel: Der Faden wird auf das Packmittelpapier aufgeklebt oder zwischen zwei Packmittelpapieren fixiert. Bei Befeuchtung färbt sich das mit dem Faden in Kontakt gebrachte Papier schwarz.

[0038] Papierwollepackmittel aus Altpapier, enthaltend einen Zusatz von Pigmentgelb 42 (Eisenoxidgelb: FeOOH): Papierwollepackmittel werden zur Auffüllung von Hohlräumen in der Einhausung verpackter Gegenstände eingesetzt. Fadenhäcksel wird unter die Papierwolle gemischt. Bei Befeuchtung färbt sich die mit dem Faden in Kontakt stehende Papierwolle schwarz.

[0039] EisenIIIhydroxidhaltige Holzwolepackmittel: Holzwolepackmittel werden in der Regel als Festbettpackmittel eingesetzt. Mittels Langnadel werden an beliebigen Stellen des Festbettpackmittels Fäden eingezogen. Bei Befeuchtung färbt sich die mit dem Faden in Kontakt stehende Papierwolle schwarz.

[0040] Spänepackmittel aus Holzspänen enthaltend einen Zusatz von Pigmentgelb 42 (Eisenoxidgelb: FeOOH): Granulatpackmittel können als Festbettpackmittel eingesetzt werden. Fadenhäcksel wird unter die Papierwolle gemischt. Bei Befeuchtung färben sich die mit dem Faden in Kontakt stehende Holzspäne schwarz.

Beispiel 7

[0041] 25 g Gallussäure, 5 g Ascorbinsäure und 30 g Guajakharz werden in 1 l absolutem Aceton gelöst. Die erhaltene Lösung wird mit einer Airless-Spritzpistole als feiner Nebel in einer Menge von 10 mU/min auf verschiedene Packmitteln aufgetragen:

[0042] Papierpackmittelbahn: Der erzeugte Spritznebel fällt auf eine Pigmentgelb 42 enthaltende Papierbahn von 1 m Breite, die mit einer Geschwindigkeit von 1 m/min unter dem herabfallenden Sprühnebel hindurchgezogen wird. Danach werden Lösungsmittelreste mittels Warmluftgebläse verdampft. Anschließend wird die Papierbahn mittels

ineinandergreifender Rillenwalzen zu Papierwolle geschnitten.. Bei Befeuchtung unter Kontaminationsbedingungen färbt sich die Papierwolle an den mit dem Sprühnebel in Kontakt gebrachten Stellen schwarz.

[0043] Holzwollepackmittel: Der erzeugte Spritznebel fällt auf eine mit Eisen-II-sulfat getränkte, dann das Eisensalz darauf mit gasförmigem Ammoniak als Eisen-II-hydroxide gefällte und danach gewaschene und während des Trocknens oxidierte gelbbraun gefärbte Holzwolle, die als dünn ausgebreitete Schicht auf einem Lautband von 1 m Breite mit einer Geschwindigkeit von 1 m/min unter dem herabfallenden Sprühnebel hindurchgezogen wird. Danach werden Lösungsmittelreste mittels Warmluftgebläse verdampft. Bei Befeuchtung unter Kontaminationsbedingungen färbt sich die mit dem Sprühnebel in Kontakt gebrachte Papierwolle schwarz.

[0044] Granulatpackmittel: Der erzeugte Spritznebel fällt auf ein Eisenoxide enthaltendes Granulat, das als dünn ausgebreitete Schicht auf einem Laufband von 1 m Breite mit einer Geschwindigkeit von 1 m/min unter dem herabfallenden Sprühnebel hindurchgezogen wird. Danach werden Lösungsmittelreste mittels Warmluftgebläse verdampft. Bei Befeuchtung unter Kontaminationsbedingungen färbt sich das mit dem Sprühnebel in Kontakt gebrachte Granulat schwarz.

Beispiel 8

[0045] Papier wird mit einer 5 Gewichts% Eisen-III-chlorid enthaltenden Lösung getränkt. Anschließend wird das Papier bei 40°C getrocknet. Danach wird das Papier in eine Sodalösung enthaltend 5 Gewichts-% Soda eingetaucht. Anschließend wird das ockerfarbige nunmehr mit einem Mischoxid enthaltend dreiwertiges Eisen und Wasserstoff beladene Papier bis zum salzfreien Waschwasserablauf gewaschen und dann getrocknet. Anschließend wird das so erhaltene Papier in eine 20 Gewichts-% Ammoniumchlorid enthaltende wäßrige Lösung eingetaucht und bei 40°C getrocknet. Anschließend wird eine Suspension mittels Dissolver hergestellt, enthaltend 0,2 Gewichts% Tannin und 0,1 Gewichts-% Ascorbinsäure, 2 Gewichts-% Acronal 4L (als 50-prozentige Lösung von Polyacrylester in Ethylacetat) in Methylthylketon. Die Suspension wird mittels Parfumflakon auf das ockerfarbige Papier aufgesprüht. Anschließend wird das Papier in einen mit Luftumwälzung versehenen, auf 20°C temperierten Schrank eingelegt, der zuvor mit auf 20% relativer Luftfeuchte getrockneter Luft gefüllt worden war. Anschließend wird in den Schrank allmählich und tropfenweise Wasser zur Verdampfung eingeführt. Bei einer Hygrometeranzeige von etwa 82% relativer Luftfeuchtigkeit färbt sich das Indikatorpapier von ocker über graubraun nach schwarz. Die Farbe ist beständig und läßt sich nicht abspülen.

Patentansprüche

1. Indikatoren, die im Kontakt mit flüssigen wäßrigen Phasen und/oder mit wasserhaltigen Gasphasen, die einen Wassergehalt in der Gasphase gemessen als relative Gasfeuchtigkeit zwischen 10% und 100% aufweisen, eine irreversible Farbentwicklung induzieren, die auf der chemischen Reaktion von mindestens einer farbkomplexbildenden Substanz mit mindestens einer Substanz enthaltend mindestens ein oxidisch und/oder metallisch gebundenes Element aus mindestens einer der Gruppen der Metalle und Metalloide, beruht.
2. Indikatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Substanz einen oder mehrere der

Inhaltsstoffe Eisen, Mangan und mindestens einen Farbkomplexbildner enthält.

3. Indikatoren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Substanz mindestens einen Farbkomplexbildner aus den Gruppen solcher aromatischer Verbindungen enthält, die mindestens einer der Substanzklassen

- monocyclischen und/oder polycyclischen aromatischen Heterocyclen,
- monocyclischen und/oder polycyclischen aromatischen Stickstoffheterocyclen,
- monocyclischen und/oder polycyclischen symmetrischen Triazinderivate,
- monocyclischen und/oder polycyclischen Pyridinderivaten
- an monocyclische und/oder polycyclische aromatische Cyclen oder an monocyclische und/oder polycyclische aromatische Heterocyclen gebundenen Hydroxy-Substituenten,
- an monocyclische und/oder polycyclische aromatische Cyclen oder an monocyclische und/oder polycyclische aromatische Heterocyclen gebundenen Carboxy-Substituenten,
- an monocyclische und/oder polycyclische aromatische Cyclen oder an monocyclische und/oder polycyclische aromatische Heterocyclen gebundenen Carboxylat-Substituenten,
- an monocyclische und/oder polycyclische aromatische Cyclen oder an monocyclische und/oder polycyclische aromatische Heterocyclen gebundenen Carboxylsäure-Substituenten,

angehören.

4. Indikatoren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Substanz mindestens einen Farbkomplexbildner aus den Gruppen der aromatischen Verbindungen enthält, die mindestens einer der Substanzklassen angehören aus den Gruppen der pflanzlichen Gerbstoffe, der gerbstoffhaltigen Pflanzenteilen, der Gerbsäure, des Tannins, der Gallussäure, der niedermolekularen Huminsäuren, der Fulvosäuren, der Lignine, der Lignin-Extrakte und der Lignin-Abbauprodukte, der natürlichen und künstlichen huminsäureähnlichen Abbauprodukte aus natürlichen organischen Substanzen, der natürlichen und künstlichen huminsäureähnlichen Abbauprodukte aus Braunkohlen und Steinkohlen, künstliche Oxidationsprodukte aus der alkalischen Oxidation von mehrwertigen Phenolen.

5. Indikatoren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Substanz mindestens einen Farbkomplexbildner aus den Gruppen der anorganischen Stoffe enthält.

6. Indikatoren gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Substanz mindestens einen Farbkomplexbildner aus den Gruppen der Thiocyanatsalze und der Hexacyanoferrat(II)-Salze enthält.

7. Indikatoren gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Substanz mindestens ein Reduktionsmittel enthält.

8. Indikatoren gemäß Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Substanz mindestens eine der reduzierenden Komponenten Ascorbinsäure, Salze der Ascorbinsäure, gemischte Anhydride der Ascorbinsäure mit organischen Carbonsäuren oder Ester der Ascorbinsäure enthält.

9. Indikatoren gemäß Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Substanz mindestens einen hygroskopischen Stoff enthält.

10. Indikatoren gemäß Anspruch 1 bis 9, dadurch ge-

kennzeichnet, daß ihre Substanz mindestens ein hygroskopisches Salz enthält.

11. Indikatoren gemäß Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Substanz mindestens ein Salz aus den Gruppen der Sulfat-, Nitrat- und Halogenid-
Salze von Calcium, Magnesium, Ammonium, Kalium,
Natrium, Lithium, Zink, und Lithium enthält.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -