

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 072 481
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82106954.9

(51) Int. Cl.³: D 21 H 5/10

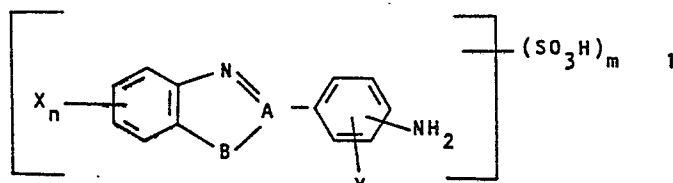
(22) Anmeldetag: 02.08.82

(30) Priorität: 14.08.81 DE 3132146

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.02.83 Patentblatt 83/8(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI(71) Anmelder: BAYER AG
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)(72) Erfinder: Müller, Friedhelm, Dr.
Zum Hahnenberg 62
D-5068 Odenthal(DE)(72) Erfinder: Nickel, Horst, Dr.
Fontanestrasse 23
D-5090 Leverkusen(DE)

(54) Fälschungssicheres Papier.

(57) Fälschungssicheres Papier, das bei der Behandlung mit einem Oxidations- und gegebenenfalls Reduktionsmittel eine deutliche Färbung ergibt, enthält als Reagenz eine Verbindung der Formel



worin

A für N oder C,

B für NR, O oder S,

R für Wasserstoff oder Alkyl,

X und Y für Wasserstoff oder übliche Substituenten und

n und m für die Zahlen 1 oder 2 stehen.

EP 0 072 481 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen My/K/m/bo/c

Fälschungssicheres Papier

Bei einer Reihe von Spezialpapieren, wie z.B. solchen für den Geldverkehr, Wertpapiere, Ausweispapiere und Dokumente, besteht großes Interesse, sie vor Fälschungen zu schützen. Insbesondere sollen derartige Papiere davor
5 geschützt werden, daß man Handschriftzüge, die z.B. mit Tinte ausgeführt worden sind, durch Radieren entfernt.

In der Patentliteratur ist eine größere Zahl von Möglichkeiten beschrieben worden, wie das Radieren mit Säuren, Laugen, Oxidationsmitteln, Reduktionsmitteln und organischen Lösungsmitteln dadurch erschwert werden kann,
10 daß bei dieser Behandlung farbige Substanzen entstehen. Die meisten der vorgeschlagenen Substanzen reagieren auf Alkali, Säure oder Chlor (vgl. z.B. US 4 037 007, US 3 437 555 oder FR 2 365 656).

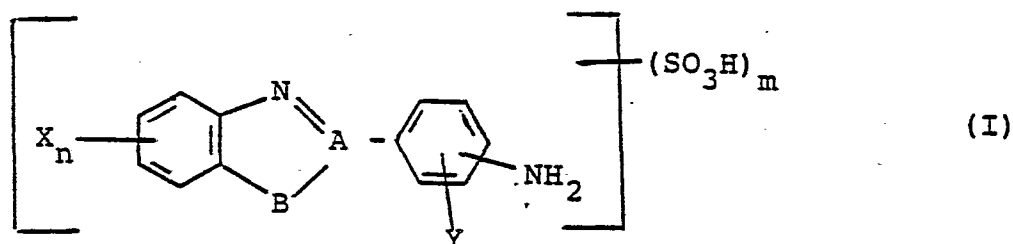
15 Eine übliche Fälschungsmethode benutzt sowohl ein starkes Oxidationsmittel als auch ein Reduktionsmittel, wie beispielsweise das System Kaliumpermanganat/Natriumbisulfit - vorzugsweise im sauren Bereich. Kaliumpermanganat entfärbt Tinte schnell und vollständig; das
20 dabei auf dem Papier entstehende Mangandioxid wird

Le A 21 234-Ausland

anschließend mit Bisulfit farblos gemacht. Radierwässer auf dieser Basis sind in Form von gebrauchsfertigen Lösungen in Tüpfelfläschchen im Handel (z.B. "Ink Eradicator Les Siamois X 2", I. Herbin S.A., Paris).

5 Ein Schutz vor dieser Fälschungsmethode ist besonders schwierig, da eine Substanz erforderlich ist, die farblos ist und mit Permanganat deutlich farbig wird, sich jedoch mit Bisulfit nicht wieder entfärben läßt.

10 Es wurde nun gefunden, daß auch diese Fälschungsmethode keine Chance hat, unentdeckt zu bleiben, wenn man ein Papier verwendet, das als Reagenz eine farblose Verbindung der Formel



bzw. deren Salze enthält, worin

15 A für N oder C,
 B für NR, O oder S,
 R für Wasserstoff oder Alkyl,

X und Y für Wasserstoff oder in der Chemie der Papierfarbstoffe übliche Substituenten und

n und m für die Zahlen 1 oder 2 stehen und wobei sich die Aminogruppe in m- oder p-Stellung zu A befindet.

5 Geeignete Salze sind insbesondere die Alkali- und Erdalkalisalze, vorzugsweise die Na-, K-, Li-, Mg-, Ca- oder Ammoniumsalze.

Geeignete Alkylreste R sind solche, die 1 - 4 C-Atome aufweisen und gegebenenfalls substituiert sind, z.B. durch OH, CN, Phenyl oder C₁-C₄-Alkoxy.

10 Geeignete Substituenten X und Y sind - außer H - z.B. C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cl, CF₃ oder CN. Bevorzugt sind H, CH₃, Cl und OCH₃.

Bevorzugte Verbindungen sind solche der Formel I, worin

15 A für C,
B für NH, N-C₁-C₄-Alkyl oder S,
X für H, Cl, CH₃ oder OCH₃,
Y für H oder CH₃ und
n und m für 1 oder 2 stehen.

Beispielsweise seien genannt:

20 2-(4'-Aminophenyl)-6-methyl-benzothiazol-7-sulfonsäure
(= "Dehydrothio-p-toluidinsulfonsäure"),
2-(4'-Amino-3'-sulfophenyl)-6-methyl-benzothiazol,
2-(4'-Amino-3'-sulfophenyl)-6-methyl-benzothiazol-7-sulfonsäure,



- 2-(4'-Amino-3'-tolyl)-4.6-dimethyl-benzothiazol-7-sulfon-
säure, 5-Methyl-2-(4'-aminophenyl)-benzimidazol-6-
sulfonsäure, 5-Methyl-2-(3'-aminophenyl)-benzimidazol-6-
sulfonsäure, 2-(4'-Aminophenyl)-benztriazol-5-sulfon-
5 säure, 2-(3'-Sulfo-4-aminophenyl)-benztriazol.

Diese Verbindungen sind bekannt (vgl. z.B. DE 92 011,
270 861, 2 302 522, 2 329 126, 2 421 822 und 2 716 503)
bzw. nach an sich bekannten Methoden leicht zugänglich.

- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Papiere erfolgt in
der Weise, daß die Verbindungen der Formel (I) bei oder
nach der Papierfabrikation durch Zugabe in die Papier-
masse oder durch Auftrag auf die Papieroberfläche oder
durch eine entsprechende Oberflächenbehandlung aufge-
bracht werden.

- 15 Der Einsatz dieser Verbindungen erfolgt im allgemeinen
in Form der wäßrigen Lösungen ihrer leicht-löslichen
Salze, insbesondere Alkalisalze.

- 20 Diese Lösungen sind zwar in konzentrierter Form schwach
gelb gefärbt, werden aber beim Verdünnen unter ca. 1 %
praktisch farblos. Wenn man gemäß einer bevorzugten
Herstellungsverfahren die verdünnten Lösungen allein
oder in Kombination mit einem Bindemittel auf weißes
Papier aufträgt, ändert sich das Aussehen des Papiers
praktisch nicht.

Als Bindemittel kommen z.B. Lösungen von Stärke oder Carboxymethylcellulose oder auch anionische Kunststoff-Dispersionen, z.B. auf Basis von Polymeren aus Butadien und Styrol oder Acrylsäureester, sowie Polyvinylalkohol-
5 Lösungen in Betracht.

Das Papier ist normalerweise in der Papiermasse geleimt, z.B. mit Harzleim. Man kann jedoch auch die Papiermasseleimung ganz oder teilweise weglassen und das Fälschungsschutz-Reagenz mit einem anionischen Oberflächenleimungsmittel kombinieren, evtl. auch unter gleichzeitiger
10 Verwendung von Stärke. Hierdurch kann die Lösung des Reagenz tiefer in das Papier eindringen und es wird gleichzeitig mit der Ausrüstung die für das Beschreiben der Papiere notwendige Leimung erzielt. Als Ober-
15 flächenleimungsmittel kommen handelsübliche Produkte infrage, z.B. wäßrige Lösungen oder Dispersionen auf Basis von Copolymeren von Maleinsäureanhydrid bzw. deren Ammoniumsalzen.

Das mit den Verbindungen der Formel (I) behandelte Papier
20 wird beim Betüpfeln mit einer verdünnten Kaliumpermanganat-Lösung deutlich gelb und bleibt auch gelb, wenn die auf dem Papier entstehenden dunkelbraunen Manganoxide mit einer verdünnten Lösung von Natriumbisulfit entfärbt werden.

25 Zur Erzielung einer deutlich sichtbaren Gelbfärbung ist je nach Aufnahmevermögen des Papiers eine Oberflächen-

behandlung mit einer 0,01 bis 0,5 %igen Lösung des Fälschungsschutz-Reagenz nötig.

- Prinzipiell kann das Reagenz auch der Papiermasse (d.h., der Papierfaser-Suspension) zugesetzt werden. Hierbei
- 5 ist jedoch damit zu rechnen, daß ein Teil des Produktes während der Papierherstellung ins Abwasser geht. Durch Zusatz von Aluminiumsulfat oder von kationischen Retentions- oder Fixiermitteln (z.B. auf Basis von Poly-
- 10 acrylamid, Polyamidamin oder Dicyandiamid-Formaldehyd) läßt sich allerdings die Ausbeute im Papier verbessern. Im allgemeinen werden für diese Herstellungsvariante 0,1 - 5 % Reagenz (bezogen auf die Papiermasse) benötigt.

Beispiel 1.

- Ein in der Masse mit Harzleim und Aluminiumsulfat ge-
leimtes Papier aus gebleichten Sulfatzellstoffen wurde
in einer Laborleimpresse (System Werner Mathis AG,
5 Niederhasli/Schweiz) mit einer 0,25 %igen wäßrigen
Lösung von "Dehydrothio-p-toluidinsulfonsäure" behandelt.
Diese Lösung wurde hergestellt, indem 0,25 g des
Produktes in 100 ml Wasser eingerührt und durch Zutropfen
von verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht wurden.
10 Anstelle von Natronlauge kann auch Kalilauge oder
Lithiumhydroxid-Lösung verwendet werden.

Das Papier wurde auf einem heißen Zylinder bei 100°C
getrocknet. Es unterschied sich im Aussehen nicht von
dem unbehandelten Papier.

- 15 Beim Auftüpfeln einer verdünnten Lösung von Kaliumper-
manganat und anschließendem Aufbringen einer verdünnten
Natriumbisulfit-Lösung auf das so ausgerüstete Papier
entstand eine sehr deutliche, bleibende Gelbfärbung.

Beispiel 2

- 20 Ein ungeleimtes Papier aus gebleichten Zellstoffen, bei
dessen Herstellung 1 % Aluminiumsulfat der Papiermasse
zugemischt worden war, wurde in einer Laborleimpresse
(System Werner Mathis AG, Niederhasli/Schweiz) in der
Oberfläche mit einer 5 %igen Stärkelösung behandelt,
25 welche 1 % eines handelsüblichen anionischen Oberflächen-

leimungsmittels auf Basis Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer enthielt. Dieser Leimpresenflotte wurden 0,2 % Dehydrothio-p-toluidinsulfonsäure in Form einer 1 %igen Lösung in verdünnter Natronlauge zugesetzt.

- 5 Das Papier wurde auf diese Weise gleichzeitig in der Oberfläche geleimt und mit dem Fälschungsschutz-Reagenz ausgerüstet.

- 10 Beim Auftüpfeln einer verdünnten Kaliumpermanganat-Lösung und anschließendem Aufbringen einer verdünnten Natriumbisulfit-Lösung auf das so ausgerüstete Papier entstand eine sehr deutliche, bleibende Gelbfärbung.

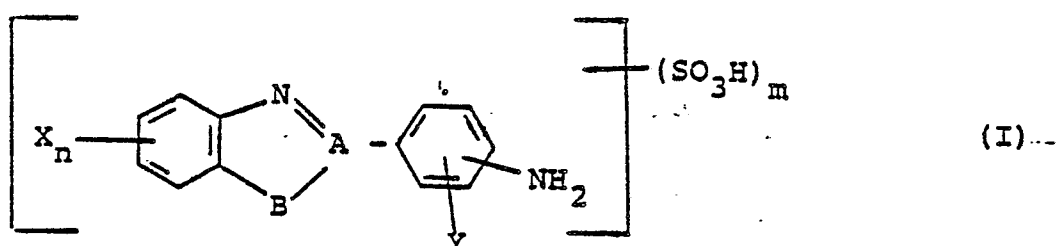
Beispiel 3

- 15 Einer Suspension von 1 % gebleichtem Sulfatzellstoff (Mahlgrad ca. 35 °SR) in Wasser wurde 1 % Dehydrothio-p-toluidinsulfonsäure (bezogen auf das Gewicht der trockenen Fasern) in Form einer 1 %igen Lösung in verdünnter Natronlauge unter Rühren zugesetzt. Anschließend wurden 2 % Harzleim und 3 % Aluminiumsulfat zugegeben und 10 Min. gerührt.
- 20 Die Fasersuspension wurde auf 0,3 % mit Wasser verdünnt, auf einem Labor-Blattbildner abgesaugt und die gebildeten Papierblätter bei ca. 100°C getrocknet.

- 25 Das Papier hatte einen leichten, für die Praxis kaum störenden Gelbstich und wurde beim Betüpfeln mit Permanganat- und anschließend Bisulfit-Lösung gelb.

Patentansprüche:

1. Fälschungssicheres Papier, das bei der Behandlung mit einem Oxidations- und gegebenenfalls Reduktionsmittel eine deutliche Färbung ergibt, dadurch gekennzeichnet, daß es als Reagenz eine Verbindung der Formel



bzw. deren Salze enthält, worin

A für N oder C,

10 B für NR, O oder S,

R für Wasserstoff oder Alkyl,

X und Y für Wasserstoff oder in der Chemie der
Papierfarbstoffe übliche Substituenten und

15 n und m für die Zahlen 1 oder 2 stehen und wobei
sich die Aminogruppe in m- oder p-Stellung zu
A befindet.

2. Fälschungssicheres Papier gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Reagenz eine Verbindung

der angegebenen Formel enthält, worin

A für C,

B für NH, N-C₁-C₄-Alkyl oder S,

X für H, Cl, CH₃ oder OCH₃,

5 Y für H oder CH₃ und

n und m für 1 oder 2 stehen.

3. Fälschungssicheres Papier gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Reagenz 2-(4'-Amino-phenyl)-6-methyl-benzthiazol-7-sulfonsäure enthält.

10 4. Fälschungssicheres Papier gemäß Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß es das Reagenz in Form der Alkalisalze enthält.

15 5. Verfahren zur Herstellung der fälschungssicheren Papiere nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reagentien bei oder nach der Papierfabrikation durch Zugabe in die Papiermasse oder durch Auftrag auf die Papieroberfläche oder durch eine entsprechende Oberflächenbehandlung aufgebracht werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0072481

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 6954

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X	--- US-A-2 075 538 (J.W. NEFF) * Insgesamt und insbesondere Seite 2, Zeilen 45-62; Seite 3, Zeile 49 *	1-5	D 21 H 5/10
A	--- COLOUR INDEX, Band 4, Auflage 3, 1971, Seiten 4441, 4442, The Society of Dyers and Colourists, Bradford, Yorkshire, G.B. * Seite 4441 *	1-4	
A	--- DE-A-1 644 314 (DU PONT) * Seiten 1-7 *	3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			B 44 F D 21 H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-11-1982	Prüfer NESTBY K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN 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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			