

6 NOV. 1978

ES

NUMERO

463.696

FECHA DE PRESENTACION

28 Octubre 1.977

A 1

MNL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
Int. Cl. ³ D21H 3/80 // C07C 143/36		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
D21H		
64 TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN PAPEL DE SEGURIDAD.		
71 SOLICITANTE (S)		
ARJOMARI-PRIOUX		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
3, rue du Pont-de-Iodi- 75006 PARIS (Francia).		
72 INVENTOR (ES)		
Jean-Yves Godet y Gianpaolo Bartoli, ambos de nacionalidad francesa.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.		

1 La presente invención se refiere a un papel de seguridad. La invención se refiere en particular a la utilización
de nuevos medios de seguridad, a saber reactivos fluorescentes, por un parte, y, como producto industrial nuevo, el
5 papel de seguridad que comprende por lo menos uno de los
mencionados medios, por otra parte.

 Se sabe que ya se ha propuesto en el pasado un cierto
número de soluciones técnicas para resolver el problema de
la alteración y de la falsificación, por medio de un agente
10 de descoloración de los libros y de los sellos que lle-
van o se fijan sobre documentos de pago manuscritos o en do-
cumentos oficiales tales como particularmente los cheques,
el papel moneda, las cartillas de ahorros, los bonos de
caja, los libros de cuentas, los títulos y las actas nota-
15 riales. Estas soluciones presentan sin embargo numerosos
inconvenientes.

 Así la utilización de los indicadores coloreados de
ácido-básicos, tales como las ftaleinas y sulfona-ftaleinas
de la patente americana No. 2.445.586 y de la patente ale-
20 mana No. 856.842, implica el recurso de técnicas papeleras
complicadas. En efecto, estos indicadores de pH son insolu-
bles o casi-insolubles en agua o las composiciones acuosas
corrientes de preparación superficial del papel. Por con-
siguiente, es preciso solubilizarlos con disolventes orgáni-
25 cos lo cual trae consigo , en la aplicación al papel, ries-
gos de ignición, explosiones, daños diversos así como una
reducción de la eficacia del agente de pegado del colchón
fibroso, y/o dispersarlos con agentes tensioactivos que
30 tienen el inconveniente de perjudicar al encolado de la
hoja a la cual se aplica la dispersión que los contiene.

1 Se sabe igualmente que se han preconizado como medios
de seguridad, reactivos que desarrollan una fluorescencia ,
en particular la eosina, la rodamina y las flavinas tales
como la tioflavina, ver a este efecto la patente francesa
5 No. 806.805 y la patente belga 523.251.

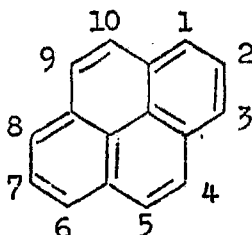
La utilización de estos reactivos implica también
tener que recurrir a técnicas especiales (revestido e impre-
sión principalmente para aplicar una composición que incluye
uno de estos reactivos).

10 De acuerdo con la presente invención, se preconiza la
utilización de reactivos fluorescentes que no presentan los
inconvenientes de la técnica anterior, sino que por el con-
trario ofrecen numerosas ventajas, debido a su gran hidroso-
lubilidad en un amplio ámbito de pH, de su compatibilidad
15 con las soluciones y dispersiones de agentes habituales de
preparación de superficie del papel utilizados en una prensa-
encoladora sencilla o impregnadora en máquina de fabricar
papel, de su ausencia de efecto nefasto con respecto a la
encoladura, de su poder para revelar instantáneamente bajo
20 la acción de borradores de tinta, y agentes escasamente al-
calinos, una coloración fluorescente a la luz del día y
persistente.

De acuerdo con la invención, se propone un papel de
seguridad, utilizable en particular para la realización de
25 documentos de pago manuscritos y documentos oficiales, que
permiten precaverse contra tentativas de alteración y falsi-
ficación de las cuentas , y que comprende sobre su super-
ficie y/o en su masa por lo menos un reactivo coloreado
fluorescente, caracterizándose el mencionado papel de segu-
30 ridad porque el reactivo coloreado fluorescente se selecciona

1 entre el conjunto constituido por los ácidos pirenosulfóni-
cos y sus sales metálicas, principalmente las sales de meta-
les alcalinos y alcalinotérreos.

5 Se recordará que el pireno es un compuesto aromático
de núcleos condensados de fórmula:



10

Los ácidos pireno sulfónicos utilizables (principal-
mente en forma de sal) en la presente invención son más
particularmente los ácidos que comprenden:

15 - uno, dos, tres o cuatro grupos sulfónicos situados
en la posición 3, 5, 8 y 10,

20 - eventualmente, y de preferencia, por lo menos un
grupo donador de electrones tales como los grupos OH y
NR₁R₂ donde R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan
cada uno el átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior
de C₁-C₄, estando el mencionado grupo donador de electrones
sustituido en la posición 3, 5, 8 o 10.

25 - y eventualmente por lo menos un sustituyente alquilo
inferior de C₁-C₄ que puede situarse sobre uno cualquiera
de los átomos de carbono que pueden llevar una sustitución.

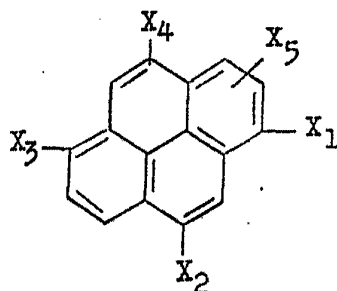
Así los colorantes fluorescentes utilizables son del
tipo pireno-sulfonatos, del tipo amino-pireno-sulfonatos o
del tipo hidroxipireno-sulfonatos.

30 Los colorantes utilizables de acuerdo con la invención
son conocidos y pueden prepararse de acuerdo con los proce-
dimientos conocidos por ejemplo por sulfonatación del pire-

1 no, del amino-pireno o del hidroxipireno; presentan una fluo-
rescencia de color rojo o amarillo o verde o azul según los
colorantes y tienen una buena compatibilidad con los papeles.

5 En la única tabla se proporciona una lista no limita-
tiva de los colorantes utilizables según la invención.
Entre estos colorantes el preferido es la sal de sodio del
ácido 3-hidroxipireno-5,8,10-trisulfónico, este producto se
vende en el comercio bajo la designación "pyranin" y presen-
ta una fluorescencia amarillo-verde.

10 De un modo general los colorantes preferidos de acuer-
do con la invención son aquellos que responden a la fórmula
desarrollada:



15 en la cual X₁, X₂, X₃ y X₄, idénticos o diferentes, repre-
sentan cada uno el átomo de hidrógeno, un grupo ácido sulfóni-
co, un grupo OH o un grupo NR₁R₂ (donde R₁ y R₂ tienen el
20 significado dado anteriormente), uno por lo menos de X₁, X₂,
X₃ y X₄ representan necesariamente un grupo ácido sulfónico;
X₅ representa el átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de
C₁-C₄, estando el mencionado grupo alquilo presente en uno
cualquiera de los vértices 1 a 10 del esqueleto del pireno
25 en sustitución de un átomo de hidrógeno y sus sales de meta-
les alcalinos y alcalinotérreos.

30 Para realizar la invención el papel se impregna o
trata superficialmente con ayuda de una composición acuosa
que contiene particularmente el colorante pireno-sulfónico;
resulta especialmente interesante que el mencionado coloran-

1 te permanezca en la proximidad de la superficie del papel y
que este contenga entre aproximadamente 0,02 y 1 g de colo-
rante por metro cuadrado. Cuando la cantidad de colorante
es inferior a aproximadamente a 0,02 g por metro cuadrado,
5 la acción de un borrador alcalino solo será susceptible de
provocar una fluorescencia de muy poca intensidad y por con-
siguiente difícilmente detectable; cuando la cantidad de co-
lorante es superior a 1 g por metro cuadrado, se producirá
una coloración del papel por el colorante y será imposible
10 obtener un papel lo suficientemente blanco, por otra parte
el precio de coste del papel aumentará de forma prohibitiva
sin ventajas particulares.

Como el colorante fluorescente según la invención se
utiliza especialmente para detectar la acción, sobre el papel,
15 de productos alcalinos o de borradores de tinta que contienen
productos alcalinos convendrá vigilar, en la colocación del
colorante dentro o en la superficie del papel, que el pH
permanezca ligeramente ácido; cuando se utiliza en particular
como colorante el producto que responde a la designación de
20 "pyranin" se recomienda que el indicado pH de superficie
(sobre el papel) sea inferior a 5,5.

Los ácidos pireno-sulfónicos y sus sales metálicas,
principalmente sales de sodio y potasio, presentan numerosas
ventajas con relación a la técnica anterior, en particular
25 las indicadas a continuación para el ácido 3-hidroxipireno-
5,8,10-trisulfónico y sus sales de metales alcalinos:

1°) la hidrosolubilidad elevada permite una realiza-
ción según una técnica papelera sencilla sin que sea neces-
ario recurrir a técnicas y materiales complicados; además, el
30 ácido 3-hidroxipireno-5,8,10-trisulfónico y su sal de sodio

1 o de potasio son extremadamente solubles en un amplio ámbito
de pH y compatibles con las soluciones o dispersiones de
los agentes utilizados corrientemente en las técnicas de
preparación de superficies del papel;

5 2°) las composiciones acuosas de preparación de superficies
que contienen el ácido 3-hidroxipiren-5,8,10-trisulfónico
y sus sales pueden aplicarse sin alteración ulterior
del pegado sobre soportes que ya han sido sometidos a pega-
duras neutras, ácidas o básicas;

10 3°) el ácido 3-hidroxipiren-5,8,10-trisulfónico y sus
sales alcalinas aplicadas al papel en solución de impregna-
ción ligeramente ácida conducen a la obtención de una
hoja perfectamente blanca (más del 85% de blancura Fotovolt)
si esta hoja tiene un pH de agente superficial inferior a
15 5,3; por el contrario, el azul de bromotimol según la paten-
te alemana No. 856.842 conduce a un papel coloreado en ama-
rillo para un mismo valor de pH;

20 4°) el papel sensibilizado por medio del ácido 3-hi-
droxipiren-5,8,10-trisulfónico y sus sales alcalinas reve-
lan instantáneamente, bajo la acción de los reactivos alcali-
nos acuosos, minerales u orgánicos, y en particular al
contacto con la punta de los lápices alcalinos borradores de
tinta azul, una coloración amarilla-verde intensa y fluores-
cente bajo la luz del día o bajo un alumbrado corriente; un
25 papel de este tipo permite distinguir el comportamiento del
reactivo preferido según la invención con relación a los
demás reactivos de la técnica anterior que son:

30 - ya sean inicialmente coloreados y fluorescentes a la
luz natural antes de la alteración química por un borrador
de tinta como es el caso de la eosina, rodamina y flavinas,

1 - ya sean inicialmente incoloros a la luz natural, como es el caso de los agentes de blanqueo óptico, pero sobre los cuales las tentativas de alteración químicas de las escrituras solo son descubribles a la luz de Wood;

5 5^o) por último, la mancha coloreada fluorescente obtenida con el ácido 3-hidroxipiren-5,8,10-trisulfónico y sus sales alcalinas fijadas sobre la celulosa, solo desaparece mediante lavado prolongado; por el contrario, la coloración magenta proporcionada por la fenolftalina al contacto con un
10 borrador de tinta alcalino es reversiblemente eliminable al contacto con una simple gota de agua de pH neutro; por consiguiente, para eliminar la mancha coloreada fluorescente obtenida según la invención, es preciso proceder a un lavado prolongado que destruiría el soporte celulósico y plantearía
15 dificultades así a las falsificaciones.

Otras ventajas y características de la invención se comprenderan mejor con la lectura que sigue de ejemplos de realización en modo alguno limitativos pero dados a título de ilustración.

20 Ejemplo 1

Utilización del 3-hidroxipiren-5,8,10-trisulfonato de sodio.

Se impregna un papel con ayuda de un baño de encolado cuya composición es la siguiente:

- 25
- almidón oxidado de 7 a 12 partes
 - sal de sodio del ácido 3-hidroxipiren-5,8,10-trisulfónico 0,3 partes
 - agua... cantidad necesaria para 100 partes
 - ácido clorhídrico necesario para
30 obtener un pH de 5,

1 con el fin de depositar aproximadamente 0,1 g de reactivo
por m².

5 Se obtiene un papel blanco muy sensible a los lapice-
ros borradores de tintas y a los productos alcalinos diver-
sos que desarrollan espontáneamente una coloración viva ama-
rilla-verde.

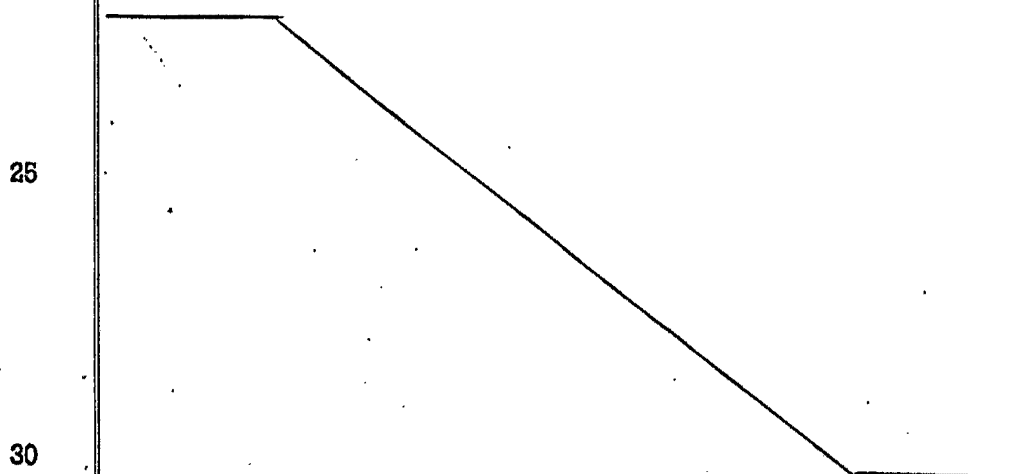
Ejemplo 2:

Utilización del pireno-3,5-disulfonato de sodio.

10 Procediendo como se ha indicado en el ejemplo I, pero
sustituyendo el 3-hidroxi-piren-5,8,10-trisulfonato de sodio
por el pireno-3,5-disulfonato de sodio, se obtiene un papel
blanco muy sensible al lápiz borrador de tinta.

Ejemplos 3 a 6:

15 Procediendo como se ha indicado en el ejemplo 1, pero
sustituyendo el 3-hidroxi-piren-5,8,10-trisulfonato de sodio
por los reactivos coloreados siguientes: pireno-3,8-disulfo-
nato de potasio, pireno-3,5,8-trisulfonato de sodio y 3-ami-
no-pireno-5,8,10-trisulfonato de sodio, se obtienen respec-
tivamente papeles blancos muy sensibles a los lapiceros bo-
20 rradadores de tinta que desarrollan espontáneamente una colo-
ración visible y fluorescente a la luz natural.



1

Tabla única

ACIDOS PIRENO - SULFONICOS

NATURALEZA Y POSICION DE
LOS SUSTITUYENTES

FLUORESCENCIA DE LAS
SALES EN MEDIO POLAR
NEUTRO O ALCALINO

5

	C ₂	C ₃	C ₅	C ₈	C ₁₀	
	H	OH	SO ₃ H	SO ₃ H	SO ₃ H	VERDE
	H	SO ₃ H	SO ₃ H	SO ₃ H	OH	VERDE
	H	SO ₃ H	SO ₃ H	H	H	AZUL PALIDO
10	H	SO ₃ H	H	SO ₃ H	H	AZUL VIOLETA
	H	SO ₃ H	OH	H	H	AZUL VERDE
	H	OH	OH	SO ₃ H	SO ₃ H	VERDE
	H	NH ₂	SO ₃ H	SO ₃ H	SO ₃ H	VERDE
	H	NHCH ₃	SO ₃ H	SO ₃ H	SO ₃ H	VERDE
15	H	SO ₃ H	SO ₃ H	SO ₃ H	H	VIOLETA
	H	SO ₃ H	SO ₃ H	SO ₃ H	SO ₃ H	AZUL VIOLETA
	CH ₃	SO ₃ H	SO ₃ H	SO ₃ H	SO ₃ H	VERDE

10

15

20

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25

1.- Un procedimiento para la fabricación de un papel de seguridad utilizable en particular para la realización de documentos de pago manuscritos y de documentos oficiales que permite precaverse contra toda tentativa de alteración y falsificación de libros, y que comprende sobre su superficie y/o en su masa por lo menos un reactivo coloreado fluorescente que está seleccionado entre el conjunto constituido por los ácidos pirenosulfónicos y sus sales metálicas, principalmente las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos cuyo procedimiento se caracteriza por impregnar un papel en



30

1 un baño de encolado que contiene los agentes activos anteriormente citados y porque la cantidad de colorante sobre la superficie del papel es de aproximadamente 0,02 a 1 g por m².

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido pirenosulfónico utilizable, principalmente en forma de sal, comprende:

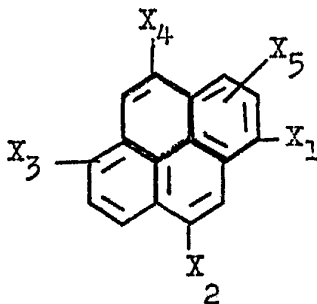
- uno, dos, tres o cuatro grupos sulfónicos situados en la posición 3,5,8 ó 10-

10 - y de preferencia, por lo menos un grupo donador de electrones, situado igualmente en la posición 3,5,8 o 10, seleccionado entre los grupos OH y NR₁R₂ donde R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan cada uno el átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior de C₁-C₄.

15 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el ácido pirenosulfónico utilizable, principalmente en forma de sal, comprende igualmente por lo menos un sustituyente alquilo inferior de C₁-C₄ que puede estar situado en uno cualquiera de los átomos de carbono pudiendo llevar una sustitución.

20 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el reactivo coloreado está seleccionado entre el conjunto constituido por:

25 a) los ácidos pireno-sulfónicos que responden a la fórmula general:



1 en la cual X_1 , X_2 , X_3 y X_4 , idénticos o diferentes, repre-
sentan cada uno H, SO_3H , OH, NR_1R_2 (donde R_1 y R_2 tienen el
significado dado anteriormente), representando uno por lo
menos de X_1 , X_2 , X_3 y X_4 necesariamente un grupo SO_3H ; y X_5
5 representa el átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior
de C_1-C_4 , encontrándose el mencionado grupo alquilo presente
en uno cualquiera de los vértices 1 a 10 del esqueleto del
pireno en sustitución de un átomo de hidrógeno y
b) sus sales de metales alcalinos y alcalinotérreos.

10 5.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones
anteriores, caracterizado porque el papel comprende como co-
lorante una sal alcalina o alcalinotérrea del ácido 3-hidro-
xipiren-5,8,10-trisulfónico.

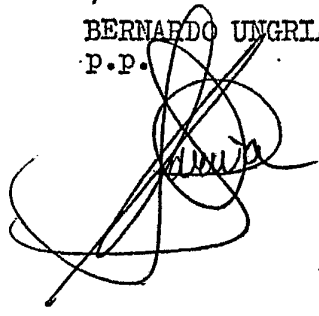
15 6.- Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN PAPEL DE SEGURI-
DAD.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva, que consta de doce páginas meca-
nografiadas.

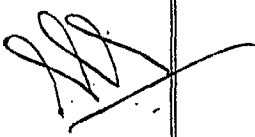
Madrid, 28 de Octubre 1.977

BERNARDO UNGRIA

P.P.



25



30