



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO <b>473785</b>	(10) A 1
(20)	(21) FECHA DE PRESENTACION 29 Septiembre 1978	

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

5 MAR. 1979

**PATENTE DE INVENCION**

(50) PRIORIDADES: (31) NUMERO 78 19 244 (Divisional de la demanda de patente francesa nº 77 31 671) 78 23 652		(52) FECHA 14 Octubre de 1977 2 Agosto de 1978	(53) PAIS Francia Francia
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL D21H	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
(64) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN PAPEL QUE REACCIONA A LA FALSIFICACION POR AGENTES QUIMICOS"			
(71) SOLICITANTE (S) PAPERIES DE VOIRON ET DES GORGES Societé Anonyme			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Zone Industrielle, VOREPPE, Isère, (Francia)			
(72) INVENTOR (ES) René VEYET			
(73) TITULAR (ES) PAPERIES DE VOIRON ET DES GORGES Societé Anonyme			
(74) REPRESENTANTE D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial			

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un papel que reacciona a la falsificación por medio de agentes químicos.

5 Es un papel del tipo denominado de seguridad, que pertenece a la categoría de papeles para impresión de escritura y que reacciona de un modo visual muy aparente a cualquier intento de falsificación o alteración de una escritura manuscrita por medio de agentes químicos.

10 Se destina este tipo de papel, mas concretamente aunque no exclusivamente, a realizar justificantes de pago o de documentos oficiales, no preimprimidos o preimprididos como soporte de escritura manuscrita, tratándose de papeles membrete, papel timbrado, actas notariales, 15 papeles para talonarios de cheques (cheques ordinarios, cheques de viajes), papeles de identidad (pasaporte, documento), papel para libros de cuentas y en general todos los otros papeles fiduciaros u otros.

Una composición global media del papel es 20 la siguiente: (porcentajes expresados en relación con el peso de papel): aproximadamente el 85 % de fibras celulósicas, aproximadamente un 15 % de cargas minerales, aproximadamente el 0,2 % de agentes de encolado y 0,4 % de sulfato de alúmina (encolado ácido) y 0,1 % de materias colorantes.

25 Además comprende un producto reactivo en medio básico. Ya se conocen papeles que contienen ciertos compuestos reactivos en medio básico. Así, se han utilizado con este fin colorantes como amarillo de metanilo o amarillo brillante y ciertos indicadores coloreados derivados 30 de la ftaleína.

La presente invención se refiere a un papel

que reacciona a la falsificación por medio de agentes químicos, del tipo que comporta un producto reactivo en medio básico, eligiéndose ventajosamente este producto entre los derivados nitrados del fenol que están presentes en el papel en una dosis comprendida entre 0,2 y 1% (porcentaje expresado en relación con el peso de papel).

Se ha elegido este tipo de reactivo porque comunica al mencionado papel una fuerte coloración en el lugar donde se intenta alterar o falsificar la escritura por medio de un agente químico alcalino. De esta manera, un falsificador que desee borrar con dicho agente alcalino las inscripciones hechas por un usuario para reemplazarlas por otras, a fin de alcanzar un provecho ilícito, desencadena sobre el papel una reacción coloreada muy visible que pone en evidencia el intento de alteración. Los agentes alcalinos que utilizan los falsificadores pueden ser soluciones concentradas o diluidas de álcalis, como sosa, potasa, amoníaco, aminas, etc... empleadas como tales, y también sobre todo los lápices borradores de gran o pequeña basicidad que es posible encontrar en el comercio, siendo generalmente estos lápices borradores del tipo de lápices fieltros impregnados con una solución acuosa de bisulfito que se alcaliniza más o menos mediante la adición de una amina o bicarbonato sódico.

La coloración que dan estos productos en medio básico, por supuesto y como ya se sabe, pueden reforzarse por medio de la presencia simultánea de productos fluorescentes, como los derivados del estilbena, derivados de la fluoresceína y derivados piránicos.

La incorporación al papel de un reactivo capaz de dar esta reacción coloreada frente a la acción de un

agente alcalino, por supuesto, no excluye la posibilidad de incorporar asimismo al papel cualquier otro reactivo que pueda reaccionar de otras maneras frente a la acción de otros agentes químicos, a fin de poner en evidencia de modo visible nuevos intentos de falsificación o alteración de la escritura.

Por añadidura, este papel es preferentemente encolado de forma conocida sobre sus dos caras: estas dos capas del agente encolado disminuyen todavía más las posibilidades de falsificación mediante raspado, pues impiden que el papel absorba la tinta; el papel embebe después de raspar lo cual revela la falsificación.

Un procedimiento de fabricación de este papel consiste en incorporar el producto reactivo en medio básico en la masa de la pasta preparada para fabricar el papel. Sin embargo, por razones económicas evidentes, también se puede aplicar el producto reactivo al término de la fabricación, cuando se impregna con una solución del producto de encolado constituido clásicamente por almidón, alcohol polivinílico y el agente de encolado. Se ajusta el pH de esta solución a un valor óptimo, de forma que el derivado nitrado del fenol deja esta solución incolora o la colorea sólo ligeramente: el pH debe ser menor que el pH de viraje del derivado escogido.

Conviene recordar aquí las razones teóricas por las que los derivados nitrados más sencillos del fenol adquieren color intenso con los pH alcalinos.

Efectivamente, igual que cualquier molécula capaz de comportarse como colorante, es decir, que pueda absorber ciertas longitudes de onda del espectro visible dejando ver el color complementario, la molécula más

sencilla de un derivado nitrado del fenol, por ejemplo p.nitrofenol, es una molécula de dobles enlaces conjugados constituida por el núcleo bencénico y el cromóforo  $-NO_2$ .

5 En estos casos, se dice que la deslocalización de los electrones en la molécula es mayor que en el caso del benceno solo, a causa de la conjugación con el cromóforo no saturado  $-NO_2$ .

10 Se sabe de un modo más general, que cuanto más se extienden los sistemas moleculares de enlaces conjugados coplanarios, es mayor la deslocalización electrónica y es más importante la estabilización por mesomería de la molécula, en estado excitado, (estando sometida a una radiación). Pero también, cuanto más se extiende dicho sistema, es menor la diferencia entre los niveles de energía de la molécula correspondiente a su estado excitado y a su estado fundamental y, por consiguiente, las longitudes de ondas excitadoras absorbidas ven desplazarse más su espectro hacia las grandes longitudes de onda (efecto batocromo).

15 En el caso del p.nitrofenol, se sabe que la fijación sobre el benceno de solo un grupo cromóforo  $-NO_2$ , grupo no saturado aceptor de electrones, no basta para que aparezca una coloración, siendo el nitrobenzénico incoloro, aunque la conjugación aumenta: la diferencia de energía entre los dos estados de la molécula, fundamental y excitado, todavía es demasiado importante para que se produzca una absorción en el espectro visible (longitud de onda excitadora media excesivamente débil).

20 Pero la fijación complementaria del auxocromo  $-OH$ , grupo donador de electrones, refuerza todavía más la conjugación, lo cual se traduce por la aparición de una coloración amarilla (absorción en la zona de pequeñas lon-

gitudes de onda del espectro visible).

En este ejemplo se vuelve a encontrar el papel clásico de los cromóforos, grupos funcionales no saturados y de los auxocromos en la aparición de una coloración en un compuesto orgánico.

Se sabe que se caracteriza con mayor precisión la influencia de los substituyentes en la deslocalización electrónica en un sistema conjugado, por medio de los efectos llamados inductivos ( $+ \delta - I$ ) procedentes de diferencias de electronegatividad entre átomo (caso de los auxocromos y otros substituyentes no saturados) y de los efectos llamados mesómeros ( $+ \delta - M$ ).

Los efectos  $-I$  y  $-M$  sobre la deslocalización electrónica corresponden a substituyentes aceptores de electrones y los efectos  $+ I$  y  $+ M$  corresponden a los substituyentes donadores.

Así, en el caso del p.nitrofenol, el grupo nitrado cromóforo que habitualmente posee un efecto  $+ I$ , tiene aquí igualmente un efecto esencialmente  $-M$ , mientras que el auxocromo  $OM$  posee un efecto esencialmente  $+ M$ .

Estas consideraciones referentes a diversos efectos de los grupos substituyentes fijados a un núcleo bencénico, permiten explicar mejor la intensificación del color del p.nitrofenol observada cuando éste se disuelve en una solución alcalina, es decir, cuando la molécula pasa al estado de anión fenato: en el caso del fenato, se añade al efecto  $-M$  del grupo  $-NO_2$  el efecto del grupo  $-O^-$ , donador de electrones más energético que el grupo  $-OH$  del fenol.

Esto ocasiona una estabilización mayor del anión fenato cuya deslocalización electrónica es más grande

que en el caso del nitrofenol.

5 En consecuencia, la acción de una radiación luminosa se traduce por una absorción energética de la molécula más débil, es decir, por una absorción desplazada hacia las longitudes de onda mayores: así se pasa de una coloración amarilla de una solución diluida de nitrofenol a una coloración amarilla anaranjada, cuando se alcaliniza la solución.

10 Este efecto de evolución del color, cuando tiene lugar el paso de la forma fenol a la forma fenato, se encuentra oportunamente en otros muchos derivados nitrados del fenol y se puede considerar como una ley general.

15 Por otra parte, hace falta subrayar que entran en juego a la vez la longitud de onda de la luz absorbida y el coeficiente de absorción (o coeficiente de extinción) en la comparación de los colores y especialmente de las intensidades de color. El cambio de color observado al pasar de p.nitrofenol a p.nitrofenato, ilustra un efecto de un cambio de estructura sobre la longitud de onda y al mismo tiempo sobre el coeficiente de extinción. Pero en otros casos se puede comprobar un desplazamiento de la longitud de onda sin que varíe el coeficiente de extinción e inversamente.

25 Puede tenerse en cuenta este segundo efecto sobre el coeficiente de extinción en la elección de un derivado nitrado del fenol capaz de poder ser utilizado de conformidad con la invención.

30 De una manera más general, este efecto de una mayor o menor estabilización de un anión fenato cualquiera relacionado con sus posibilidades de mesomería e in-

herente a la propia estructura de la molécula (núcleo ben-  
cénico y sus sustituyentes), depende de la naturaleza de  
los sustituyentes (cromóforos o auxocromos) y de su po-  
sición en el núcleo respecto al anión  $-O^{\ominus}$ ,

5                   Se traduce correlativamente por una mayor  
o menor basicidad del renato en relación con la movilidad  
efectiva del hidrógeno. A un fenato que se ha estabiliza-  
do por mesomeria, le corresponde un fenol más ácido. Di-  
cho de otra forma, el pH de viraje, o sea el cambio de co-  
10                   lor entre la forma fenol y la forma fenato, depende de la  
estabilidad del fenato y, por consiguiente, de la estruc-  
tura química del fenol considerado.

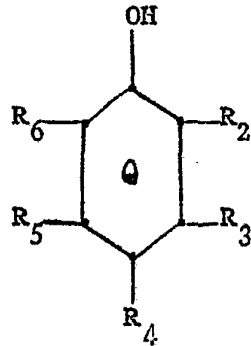
                  Por regla general, el color de un derivado  
en las formas fenol y fenato (color más intenso) así como  
15                   el pK (pH de viraje) del par ácido/base y fenol/fenato, de-  
penden conjuntamente de un modo estricto de la estructura  
química del derivado nitrado considerado.

                  Por consiguiente, el objeto de esta inven-  
ción es incorporar al papel, como medios para luchar contra  
20                   los intentos de falsificación en medio básico, todos los  
derivados nitrados que pertenezcan a todas las familias de  
derivados nitrados del fenol (tomados aisladamente o no),  
de manera que el pH de su viraje sea compatible con el pH  
de la fabricación del papel, por la propia naturaleza del  
25                   carburo aromático fundamental y por la naturaleza y posi-  
ción de los grupos sustituyentes ( $-OH$  y  $-NO_2$  incluidos)  
en un mismo núcleo aromático que figura en la fórmula de  
este carburo aromático.

                  Las consideraciones precedentes sobre la na-  
30                   turaleza del carburo aromático fundamental y sobre la natu-  
raleza así como posición de los sustituyentes del núcleo



5



(I)

10

en la que R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, y R<sub>6</sub>, iguales o diferentes, pueden ser, además de un grupo nitro, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxílico, un grupo hidroxílico o hidroxílico sustituido, un grupo metoxílico o metoxílico sustituido, un grupo alquílico o alquílico sustituido, un grupo aminico o aminico sustituido, un grupo formílico, un grupo fenílico o fenílico sustituido, un grupo arsénico, o bien en la misma fórmula general dos vértices proximos pueden constituir los vértices de otro ciclo conjugado.

15

20

La utilización como productos reactivos en medio básico de los derivados nitrados del fenol que presentan la fórmula general anterior, tiene la ventaja de que permite elegir el color de la traza coloreada que los agentes químicos de falsificación, ácidos o básicos, han provocado sobre el papel: así se pueden conseguir coloraciones que van desde amarillo a naranja, rojo y hasta violeta, según el derivado nitrado del fenol escogido, variando naturalmente estas coloraciones también con la naturaleza del agente alcalino utilizado por un eventual falsificador (solución o lápiz borrador).

25

30

Como resultado de la coloración de ciertos derivados nitrados del fenol que presentan la fórmula ge-

neral señalada antes, será factible realizar, a elección, un papel blanco o coloreado que reacciona a la falsificación.

5 Según un primer modo de ejecutar la invención se seleccionan los derivados nitrados del fenol entre los compuestos de fórmula general I nitrados al menos en una de las posiciones 2, 4, 5 y 6 del ciclo fenólico, como por ejemplo:

- 10 - paranitrofenol que se aplica en solución hidroalcoholica de 0,9 g/litro, el cual vira de incoloro a amarillo a pH 6,9 y reacciona con todos los lápices borradores,
- 15 - 2-4-dinitrofenol, aplicado en solución acuosa de 0,9 g/litro y que vira del amarillo claro a naranja entre pH 3 y pH 4,5,
- 2-5-dinitrofenol, aplicado en solución hidroalcohólica de 0,9 g/litro y que vira del amarillo claro a naranja entre pH 4,0 y pH 5,8 y reacciona con todos los lápices borradores,
- 20 - 2-6-dinitrofenol, aplicado en solución hidroalcohólica de 0,9 g/litro y que vira de incoloro al amarillo entre pH 2,0 y pH 4,0.

De conformidad con una característica particular de la invención, los derivados nitrados del fenol presentan la fórmula general I en la que  $R_2$  puede ser H,  $-CH_3$  ó  $NO_2$ ,  $R_3$  puede ser  $-CH_3$  ó  $-H$ ,  $R_4$  puede ser  $-NO_2$  ó  $-H$ ,  $R_5$  puede ser  $-CH_3$  ó  $-H$  y  $R_6$  puede ser  $-H$  ó  $-NO_2$ , pudiendose substituir cada  $CH_3$  por un halógeno, por ejemplo, y se escogen entre los siguientes compuestos:

- 30 - 4-nitro-m-cresol, aplicado en solución alcoholica a una dosis de 0,05 a 1 g/litro,

- que pasa de incoloro a amarillo limón a un pH 8,0 y reacciona con los lápices borradores,
- 5 - 4,6-dinitro-o-cresol, aplicado en solución acuosa de 1 g/litro, que pasa de incoloro a amarillo dorado a pH 9,5 y reacciona con los álcalis diluidos,
- 10 - 2,4-dinitro-3,5 xilénol, aplicado en solución acuosa de 1 g/litro, que pasa de incoloro a amarillo verdoso a un pH mayor que 10,
- 2,6-dinitro-3-5 xilénol, aplicado en solución acuosa de 1 g/litro y que pasa de incoloro al amarillo a un pH mayor que 10,
- 15 - cloro-4-nitro-o-cresol en solución hidroalcohólica, que pasa de incoloro a amarillo limón a pH 5,5.

Los derivados también pueden presentar la fórmula general I en la cual  $R_2$  es  $-NH_2$ ,  $R_3$  es  $-H$ ,  $R_4$  es  $-H$  ó  $-NO_2$ ,  $R_5$  es  $-H$  ó  $-NO_2$  y  $R_6$  es  $-H$  ó  $-NO_2$ .

En este caso se eligen ventajosamente entre los compuestos siguientes:

- 20 - 2-amino-5-nitrofenol, aplicado en solución acuosa de 1 g/litro, que vira de incoloro a rosa a pH 7,5 y da coloración roja con todos los lápices borradores,
- 25 - 2-amino-4-nitrofenol, aplicado en solución hidroalcohólica de 1g/litro, que vira de amarillento al anaranjado a pH 6,5 y desarrolla lentamente una coloración naranja bajo la acción de los lapices borradores,
- 30 - 2-amino-4-6-dinitrofenol, aplicado en solución acuosa de 1g/litro y que vira a pH 5,6 de ama-

rillo a pardo rojizo. En este último caso el papel se colorea al principio.

5 Cuando en los derivados de fórmula general I,  $R_2$  es  $-\text{NO}_2$  ó  $-\text{Cl}$ ,  $R_3$  y  $R_5$  son un átomo de hidrógeno,  $R_4$  es un átomo de cloro y  $R_6$  es  $-\text{H}$  ó  $-\text{NO}_2$ , los derivados de la invención se escogen entre los siguientes compuestos:

- 10 - 4-cloro-2-nitro-fenol, aplicado en solución hidroalcohólica de 1g/litro, que vira de amarillento a naranja a pH 6,5 y desarrolla lentamente una coloración anaranjada bajo la acción de los lápices borradores,
- 15 - 2-4-dicloro-6-nitro-fenol, aplicado en solución hidroalcohólica de 1g/litro, que vira de amarillo limón a naranja a pH 8,5 y reacciona con los lápices borradores.

Como ya se ha indicado antes, estos dos compuestos permiten obtener, por consiguiente, al principio, un papel coloreado que reacciona a la falsificación.

20 En la fórmula general I,  $R_2$  puede ser  $-\text{NH}_2$ ,  $R_3$  y  $R_6$   $-\text{H}$ ,  $R_4$   $-\text{Cl}$  y  $R_5$   $-\text{NO}_2$ , entonces el compuesto retenido es ventajosamente el 2-amino-4-cloro-5-nitrofenol, aplicado en solución acuosa de 1g/litro y que vira de amarillento a rojo-pardo a un pH mayor que 8,0.

25 Según otra característica de la invención,  $R_2$  es  $-\text{NO}_2$  ó  $-\text{H}$ ,  $R_3$  es  $-\text{H}$ ,  $R_4$  es  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{H}$  ó  $-\text{NO}_2$ ,  $R_5$  es  $-\text{H}$  ó  $-\text{COOH}$  y  $R_6$  es  $-\text{H}$  ó  $-\text{COOH}$ . En este caso los derivados se seleccionan entre los compuestos siguientes:

- 30 - 2-nitro-4-carboxi fenol ó ácido 4-hidroxi-3-nitro benzoico, aplicado en solución acuosa de 1 g/litro, el cual virando de amarillo muy claro al naranja a pH 6, reacciona con los lápices borradores,

5

- 2-nitro-5-carboxifenol ó ácido 3-hidroxi-4-nitro benzoico, aplicado en solución hidroalcohólica de 1 g/litro, que vira de amarillo muy claro al amarillo naranja a pH 7,0 y reacciona con los lápices borradores,

10

- 4-nitro-6-carboxi-fenol ó ácido 5-nitro-salicílico, aplicado en solución hidroalcohólica de 1 g/litro, que vira de incoloro a amarillo a partir de un pH 7,8 y reacciona con los lápices borradores.

15

De conformidad con una forma particular de realizar el invento, el compuesto puede presentar la fórmula I en la que  $R_2$  es  $-\text{NO}_2$ ,  $R_3$ ,  $R_5$  y  $R_6$  son  $-\text{H}$ , siendo  $R_4$   $-\text{As O (OH)}_2$ . En este caso se trata del ácido 2-nitrofenol-4-arsénico, aplicado en solución hidroalcohólica de 1 g/litro, el cual vira de amarillo muy claro a naranja a partir de un pH 8,0 y reacciona con lápices borradores.

20

Se pueden escoger los compuestos de fórmula I entre aquellos que  $R_2$  es  $-\text{OH}$  ó  $-\text{NO}_2$ ,  $R_3$  es  $-\text{NO}_2$  ó  $-\text{H}$ ,  $R_4$  es  $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ,  $-\text{NO}_2$  ó  $-\text{OH}$ ,  $R_5$  es  $-\text{H}$  ó  $-\text{CH}_2-\text{COOH}$  y  $R_6$  es  $-\text{H}$  ó  $-\text{NO}_2$ . Estos compuestos son ventajosamente:

25

- 3-nitro-4-carboximetilcatecol, aplicado en solución hidroalcohólica de 1 g/litro, que vira de incoloro a naranja a pH mayor que 10,

30

- 4-nitro-5-carboxi metilcatecol, aplicado en solución acuosa de 1 g/litro, el cual vira de incoloro a rojo cereza a pH mayor que 10,

- 4-nitrocatecol, aplicado en medio acuoso de 1 g/litro, que vira de incoloro a rojo púrpura a pH mayor que 9,0,

- dinitroquinol, aplicado en solución acuosa

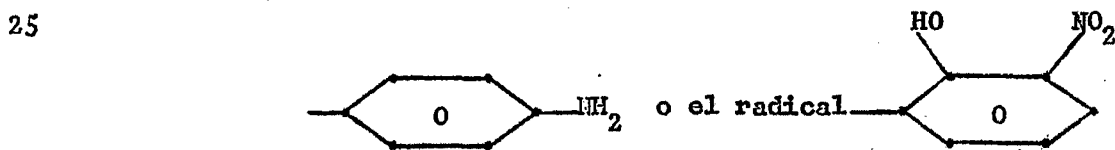
de 1 g/litro y que vira de amarillo verdoso al púrpura a pH mayor que 5,0.

En los compuestos de conformidad con la invención, los substituyentes de la fórmula general pueden presentar la estructura siguiente: R<sub>2</sub> es -NO<sub>2</sub> ó -OCH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> es -H ó -NO<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> es -COOH, R<sub>5</sub> es -H y R<sub>6</sub> es -OCH<sub>3</sub> ó -H. Entonces se trata, mas concretamente, del :

- 2-nitro-4-carboxi-6-metoxifenol, aplicado en solución hidroalcohólica de 1 g/litro y que vira de incoloro a naranja a un pH mayor que 5 (ácido 5-nitrovainílico),
- 2-metoxi-3-nitro-4-carboxifenol, aplicado en solución hidroalcohólica de 1 g/litro y que vira a pH 4,9 al pasar del amarillo a naranja (ácido 2-nitrovainílico).

Según una forma particular de la invención, en la fórmula general I, R<sub>2</sub> es -NH<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> es -H, R<sub>4</sub> es -NO<sub>2</sub>, R<sub>5</sub> es -H y R<sub>6</sub> es -COOH, siendo el compuesto 2-amino-4-nitro-6-carboxifenol, aplicado en solución hidroalcohólica de 1 g/litro y que vira a pH mayor que 9 de amarillo claro a rojo fuerte.

Los compuestos de conformidad con la invención también pueden presentar la fórmula general I en la que R<sub>2</sub> es -H ó -NO<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> es -NO<sub>2</sub> ó -H, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son, cada uno, -H y R<sub>6</sub> es el radical:



y los compuestos (que son derivados del bifenilo) son:

- 3-nitro-6-p-amino-fenil-fenol, aplicado en solución hidroalcohólica de 1 g/litro, que

30

vira de incoloro al rojo intenso a un pH mayor que 10.

5 - 2-nitro-6 (2'-hidroxi-3'-nitro) fenil-fenol, aplicado en solución hidroalcohólica de 1 g/ litro, que vira de amarillo pálido a rojo a un pH mayor que 8.

5

El compuesto de conformidad con la invención puede presentar la fórmula general I, donde  $R_2$  es -H,  $R_3$  es  $-NO_2$ ,  $R_4$  y  $R_5$  son cada uno -H, y  $R_6$  es el radical  $-NH-CO-NH_2$ ; en este caso se trata del 2-hidroxi-4-nitrofenilurea, aplicado en medio alcohólico y que vira de incoloro a rojo a un pH mayor que 10.

10

Según otra forma de realizar la invención, los compuestos pueden presentar la fórmula general I en donde dos vértices proximos son los vértices de otro ciclo aromático conjugado, substituido eventualmente.

15

Así, el compuesto puede ser el ácido 4-hidroxi-3-nitro-naftoico ó 2-nitro-4-carboxi-1-naftol, aplicado en solución acuosa de 1 g/litro, que vira de amarillo a rojo a un pH 8,5 y permite, por consiguiente, obtener un papel coloreado que reacciona con los lápices borradores.

20

Asimismo puede tratarse del 1-nitro-6-metil- $\beta$ -naftol, aplicado en solución acuosa de 1 g/litro, el cual vira de incoloro a rojo sangre a un pH mayor que 9.

25

Finalmente, los compuestos de la invención pueden presentar la fórmula general I en la que dos vértices proximos son los vértices de un heterociclo conjugado, eventualmente substituido, comportando preferentemente este heterociclo un átomo de azufre o un átomo de nitrógeno.

30

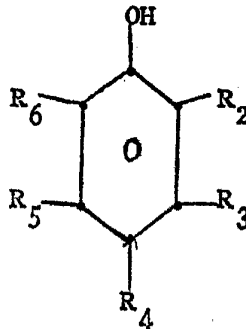
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento para la obtención de un papel que reacciona a la falsificación por agentes químicos del tipo encolado por ambas caras y que comporta en su masa y/o su superficie un producto reactivo en medio básico, caracterizado porque esencialmente comprende constituir una

10 composición formada por aproximadamente 85 % de fibra celulosa y 15 % de cargas minerales con aproximadamente 0,2% de agentes de encolado, 0,4 % de sulfato de alumina y 0,1 % de materias colorantes que fundamentalmente contiene 0,2 a 1% de su producto reactivo en medio básico seleccionado entre los derivados nitrados del fenol de la fórmula

15 la general I



25 en la que R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, y R<sub>6</sub>, iguales o diferentes, pueden ser, además del grupo nitro, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo carboxílico, un grupo hidroxílico o hidroxílico sustituido, un grupo metoxílico o metoxílico sustituido, un grupo alquílico o alquílico sustituido un grupo amínico o amínico sustituido, un grupo

30 formílico, un grupo fenílico o fenílico sustituido, un grupo arsénico o bien en la misma fórmula general dos ver-

tices proximos, pueden ser vértices de otro ciclo conjugado, en cuya realización se trata con él el reactivo citado, en medio básico, la masa de la pasta usual de preparación del papel cuya composición se ha indicado antes, u  
 5 opcionalmente y preferentemente, se impregna en la etapa de encolado con una solución del producto de encolado que contiene almidón, alcohol polivinílico y el agente de encolado con el reactivo nitrado del fenol en solución acuosa o hidroalcohólica de concentración comprendida entre  
 10 0,05 y 1 g/litro, en la que se ajusta el pH a un valor inferior al de viraje del reactivo nitrado del fenol elegido.

2.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma preferente de su realización se escoge como derivado nitrado del fenol para el tratamiento de la pasta de papel los derivados nitrados en que por lo menos una de las posiciones 2, 4  
 15 5 o 6 del ciclo fenólico presenta el grupo nitro y en particular el paranitrofenol, dinitro 2,4 fenol, dinitro 2,5 fenol o el dinitro 2,6 fenol.

3.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en otra forma de realización preferente se escoge el derivado nitrado del fenol para el tratamiento de la pasta de papel entre los  
 25 compuestos de la fórmula I en que  $R_2$  puede ser  $-H$ ,  $-CH_3$  ó  $-NO_2$ ,  $R_3$  puede ser  $-CH_3$  ó  $-H$ ,  $R_4$  puede ser  $-NO_2$  ó  $-H$ ,  $R_5$  puede ser  $-CH_3$ , pudiéndose substituir cada  $CH_3$  por un halógeno, por ejemplo, ó un  $-H$  y pudiendo ser  $R_6$   $-H$  ó  $-NO_2$ , y en particular el 4-nitro-m-cresol, 4-6-dinitro-o-cresol,  
 30 2-4-dinitro-3,5 xilenol, 2-6-dinitro-3-5 xilenol o el cloro-4-nitro-o-cresol.

4.- Procedimiento de conformidad con la rei-

vindicación 1, caracterizado porque en otra forma de realización preferente se escoge el derivado nitrado del fenol para el tratamiento de la pasta de papel entre los compuestos de fórmula general I en que  $R_2$  es  $-NH_2$ ,  $R_3$  es  $-H$ ,  $R_4$  es  $-H$  ó  $-NO_2$ ,  $R_5$  es  $-H$  ó  $-NO_2$  y  $R_6$  es  $-H$  ó  $-NO_2$ , y particularmente 2-amino-5-nitrofenol, 2-amino-4-nitrofenol ó 2-amino-4-6-dinitrofenol.

5.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1 caracterizado porque en otra forma de realización preferente se escoge como derivado nitrado del fenol para el tratamiento de la pasta de papel entre los compuestos de la fórmula I en que  $R_2$  es  $-NO_2$  ó  $Cl$ ,  $R_3$  y  $R_5$  con un átomo de hidrógeno,  $R_4$  es un átomo de cloro y  $R_6$  es  $-H$  ó  $-NO_2$ , particularmente 4-cloro-2-nitro-fenol ó 2-4-dicloro-6-nitrofenol.

6.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque especialmente se prefiere para el tratamiento de la pasta de papel el derivado nitrado del fenol según la fórmula I 2-amino-4-cloro-5-nitro-fenol,

7.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en otra realización preferente se escoge para el tratamiento de la pasta de papel el derivado nitrado del fenol entre los compuestos de la fórmula I en la que  $R_2$  es  $-NO_2$  o  $-H$ ,  $R_3$  es  $-H$ ,  $R_4$  es  $-COOH$ ,  $-H$  ó  $-NO_2$ ,  $R_5$  es  $-H$  ó  $-COOH$  y  $R_6$  es  $-H$  ó  $-COOH$ , particularmente 2-nitro-4-carboxi-fenol, 2-nitro-5-carboxi-fenol ó 4-nitro-6-carboxi-fenol.

8.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque especialmente se prefiere para el tratamiento de la pasta de papel el derivado

nitrado del fenol de la fórmula I definido como ácido 2-nitro-fenol-4-arsénico.

5 9.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en otra forma de realización preferente se escoge el derivado nitrado del fenol para el tratamiento de la pasta de papel entre los compuestos de la fórmula I en que  $R_2$  es  $-OH$  ó  $-NO_2$ ,  $R_3$  es  $-NO_2$  ó  $-H$ ,  $R_4$  es  $-CH_2-COOH$ ,  $-NO_2$  ó  $-OH$ ,  $R_5$  es  $-H$  ó  $-CH_2-COOH$  y  $R_6$  es  $-H$  ó  $-NO_2$ , y 3-nitro-4-carboximetilcatecol, 4-nitro-5-carboximetilcatecol, 4-nitrocatecol ó dinitroquinol.

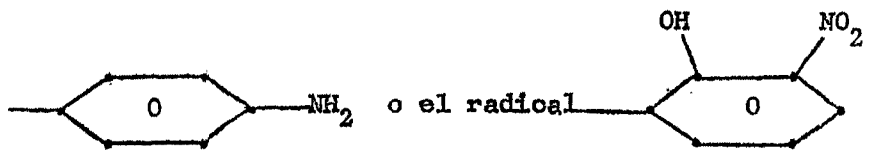
10 10.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1 caracterizado porque en otra forma de realización preferente se escoge el derivado nitrado del fenol para el tratamiento de la pasta de papel entre los compuestos de fórmula I en que  $R_2$  es  $-NO_2$  o  $-OCH_3$ ,  $R_3$  es  $-H$  ó  $-NO_2$ ,  $R_4$  es  $-COOH$ ,  $R_5$  es  $-H$  y  $R_6$  es  $-OCH_3$  ó  $-H$ , y en particular 2-nitro-4-carboxi-6-metoxifenol ó 2-metoxi-3-nitro-4-carboxifenol.

15 11.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1 caracterizado porque especialmente se trata la pasta de papel con el derivado nitrado del fenol de fórmula I definido como 2-amino-4-nitro-6-carboxi-fenol.

20 12.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1 caracterizado porque en otra forma preferente de realización se escoge el derivado nitrado del fenol para tratar la pasta de papel entre los compuestos de la fórmula I en que  $R_2$  es  $-H$  ó  $-NO_2$ ,  $R_3$  es  $-NO_2$  ó  $-H$ ,  $R_4$  y  $R_5$  son, cada uno,  $-H$  y  $R_6$  es el radical:

30





y en particular 3-nitro-6-(p-amino-fenil)-fenol ó 2-nitro-6(2hidroxi-3-nitro)fenil-fenol.

13.- Procedimiento de conformidad con la reivin-  
dicación 1 caracterizado porque especialmente se trata la  
pasta de papel con el derivado nitrado del fenol de formu-  
la I definido como 2-hidroxi-4-nitrofenil-urea.

14.- Procedimiento de conformidad con la reivin-  
dicación 1 caracterizado porque también se prefiere para  
el tratamiento de la pasta de papel un derivado <sup>nitrado</sup> del fenol esco-  
gido entre los compuestos de la fórmula I donde dos vérti-  
ces proximos son los vértices de otro ciclo aromático conju-  
gado, substituido eventualmente en particular ácido 4-hidroxi-  
-3-nitro-1-naftoico ó 1-nitro-6-metil- $\beta$ -naftol.

15.- Procedimiento de conformidad con la reivin-  
dicación 1, caracterizado porque tambien se prefiere para  
el tratamiento de la pasta de papel un derivado nitrado del  
fenol escogido entre los compuestos de la fórmula I en que  
dos vértices proximos son los vértices de un heterociclo  
conjugado, substituido eventualmente, comportando el mismo,  
con preferencia, un átomo de azufre o un átomo de nitroge-  
no.

16.- Procedimiento para la obtención de un papel  
que reacciona a la falsificación por agentes químicos.

Según se describe y reivindica en la presente me-  
moria descriptiva que consta de 22 hojas foliadas y escri-  
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, a

p.a.

JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO

mc.

