

⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet:
16.08.89

⑤① Int. Cl.4: **D21H 5/10, B44F 1/12**

②① Numéro de dépôt: **87420103.1**

②② Date de dépôt: **21.04.87**

⑤④ **Papier de sécurité infalsifiable et/ou authentifiable par thermochromie et son procédé de préparation.**

③⑩ Priorité: **24.04.86 FR 8606144**

⑦③ Titulaire: **AUSSEDAT-REY, 1 Rue du Petit Clamart,
B.P.05, F-78140 Vélizy-Villacoublay(FR)**

④③ Date de publication de la demande:
28.10.87 Bulletin 87/44

⑦② Inventeur: **Honnorat, André, 5 allée des Platanes,
F-74000 Annecy le Vieux(FR)**
Inventeur: **Riou, Claude, 15 chemin de Montpellier,
F-74290 Veyrier du Lac(FR)**

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
16.08.89 Bulletin 89/33

⑧④ Etats contractants désignés:
DE ES GB IT NL

⑦④ Mandataire: **Ropital-Bonvariet, Claude, Cabinet BEAU
DE LOMENIE 99, Grande rue de la Guillotière,
F-69007 Lyon(FR)**

⑤⑥ Documents cités:
DE-B- 1 228 972
FR-A- 2 279 570
GB-A- 1 507 454

JOURNAL OF IMAGING TECHNOLOGY,
vol. 11, no. 5, octobre 1985, pages 224-228, Society of
Photographic Scientists and Engineers, Springfield,
Virginia, US; J.E. ASSNER: "Leuco color formers,
modern imaging materials"

EP 0 243 285 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

5 La présente invention concerne un papier de sécurité infalsifiable et/ou authentifiable par thermochromie. Elle concerne, également, son procédé de préparation.

Les papiers dits "de sécurité", utilisables en particulier pour la réalisation de pièces de paiement manuscrites et de documents officiels comme les chèques, chèques de voyage, ainsi que les pièces d'identité telles que passeport, etc, doivent être à la fois protégés contre toute tentative de falsification des écritures ou cachets portés sur les papiers, à l'aide d'un quelconque réactif chimique ou procédé moderne, tel que crayon effaceur d'encre, et à la fois authentifiables de façon que l'on puisse mettre en évidence l'origine du document.

La plupart des papiers de sécurité disponibles sur le marché ne possèdent pas de procédé d'authentification simple et réversible cumulable avec une protection contre les falsifications avec des crayons effaceurs d'encre.

15 Ces crayons effaceurs d'encre provoquent souvent l'apparition d'une couleur jaune fluorescente, difficilement visible à l'oeil nu et, de plus, pouvant être gênante pour certaines utilisations (cf. brevet français n° 2 399 505 et son certificat d'addition 2 402 739, ainsi que le brevet n° 2 410 702).

L'utilisation de la thermochromie pour l'authentification des papiers de sécurité a déjà été développée dans le brevet allemand 1 228 972 et le brevet autrichien 362 658. Toutefois, ces procédés décrits met-
20 taient en oeuvre des produits peu courants, coûteux et d'utilisation papetière délicate.

Le brevet britannique 1 565 243 décrit, lui, une utilisation de la thermochromie dans les papiers de sécurité à partir de substances thermochromiques et thermomagnétiques, ainsi qu'un appareillage de test sophistiqué. Ce procédé n'est pas d'un emploi commode.

Par ailleurs, de nombreuses compositions thermochromiques contenant du cristal violet lactone ont
25 été brevetées :

- dans les brevets japonais 75 40 475 et 77 140 483, les coréactants assurant la réversibilité de la réaction sont différents de ceux développés dans la présente invention,
- d'autres compositions associant le cristal violet lactone au Bisphénol A ont été déposées : brevet japonais 72 53 649 (brevet allemand : 2 327 723), 74 78 682, 80 167 134 (brevet allemand 3 147 146) et 57 123 283.

Tous ces brevets présentent des systèmes thermochromiques inverses (aux hautes températures, les matériaux étant incolores et colorés à basse température).

La technique antérieure connaît, aussi, l'enseignement divulgué par le brevet **GB-1 507 454** relatif à une méthode d'authentification de document, ainsi qu'une combinaison d'un document à authentifier et
35 d'une composition d'authentification.

Dans cette méthode d'authentification, le document est imprimé sur un papier de sécurité constitué d'un papier de base couché avec un leucocolorant précurseur de colorant pourant être du cristal violet bastone, une charge inerte et un liant. Ce document est authentifié par marquage avec une composition d'authentification comprenant un mélange d'une encre sombre pigmentée et d'une solution du matériau
40 acide qui réagit avec le leucocolorant précurseur de colorant.

Cette méthode présente l'inconvénient de faire naître une réaction de coloration irréversible et est effectuée en milieu liquide, sans intervention de chaleur.

Un procédé de vérification a aussi été proposé par le brevet **FR-A-2 279 570**. Selon cette publication, le document de sécurité est caractérisé en ce qu'il comprend un substrat, une première substance
45 incorporée au substrat ou appliquée sur celui-ci, cette première substance pouvant participer à une réaction de virage, et une seconde substance appliquée au substrat et capable de participer à une réaction différente de virage, si bien que, lors de la vérification de document par application d'au moins un réactif, les première et seconde substances changent de couleur à la suite des réactions de virage.

La technique proposée implique la mise en oeuvre, peu pratique, d'un réactif liquide devant être appliqué et conduit à une coloration irréversible.

Il convient de noter, aussi, la publication faite dans **JOURNAL OF IMAGING TECHNOLOGY**, vol. 11, n° 5, pages 224-228. Cette publication décrit des utilisations classiques des leuco précurseurs de colorants, en particulier, pour des systèmes d'enregistrement thermoréactifs. Dans ces systèmes, il y a
55 réaction à l'état fondu, sous l'effet de la chaleur, entre des particules distinctes d'un précurseur de colorant incolore solide et un activateur, solide également. Les deux produits sont dispersés sous forme de particules distinctes dans une couche. La coloration, formée thermiquement est irréversible.

Dans la présente demande, on décrit une invention permettant de surmonter les diverses difficultés techniques et économiques rencontrées dans l'utilisation de systèmes connus pour l'obtention de papiers authentifiables par thermochromie et dans la mise en oeuvre des systèmes déjà proposés pour rendre les papiers infalsifiables. La mise en oeuvre de la présente invention est aisément adaptable aux
60 techniques de production des divers types de papiers et elle permet d'obtenir à volonté, soit des papiers authentifiables, soit des papiers infalsifiables, soit des papiers étant simultanément authentifiables et infalsifiables.

L'objectif visé par l'invention est de proposer un nouveau papier de sécurité authentifiable, par simple élévation de température développant une coloration réversible permettant de restituer le papier
65

dans son état original et/ou infalsifiable, par réaction colorée irréversible, par réaction avec des feutres effaceurs, des bases ou des produits réducteurs.

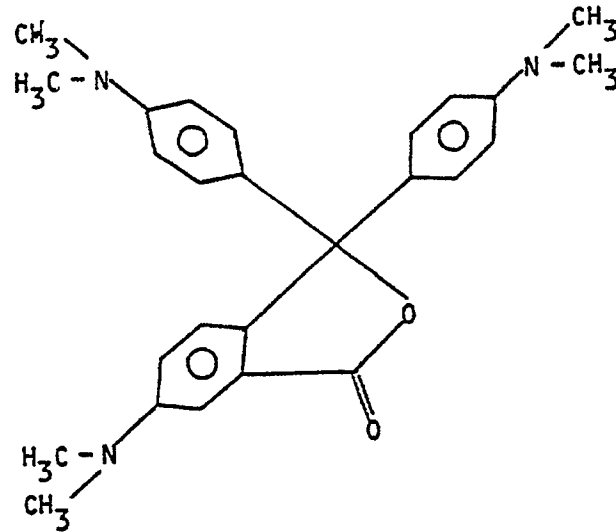
Selon l'invention on introduit dans le papier une association soluble dans l'eau de cristal violet lactone (I) et d'un acide organique aliphatique à courte chaîne hydrocarbonée (II).

Dans cette définition de l'invention, les divers termes et expressions ont les significations mentionnées ci-après.

Par "introduction dans le papier", on entend que le mélange soluble selon l'invention est présent, soit dans, soit à la surface du papier.

Le choix entre l'introduction dudit mélange soluble dans la masse du papier ou à la surface de celui-ci (par exemple dans une couche de couchage) pourra dépendre de la nature du papier et du but recherché.

Le cristal violet lactone (composé I) est un produit connu de formule:



il est couramment utilisé en papeterie, notamment dans les papiers autocopiants.

Par "acide organique aliphatique à courte chaîne hydrocarbonée" (II) on entend les acides ayant jusqu'à 6 atomes de carbone, saturés ou insaturés, comportant une ou plusieurs fonctions acides et, éventuellement, d'autres substituants pouvant être : groupement hydroxyle, fonction cétonique halogène ...

Parmi ces acides, le préféré est l'acide oxalique mais on peut citer également :

- 5
- acide tartrique : $\text{HO}_2\text{C} - \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{H} \end{array} - \text{CO}_2\text{H}$
- 10
- acide citrique : $\text{HO}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$
- 15
- acide glycolique : $\text{HO} - \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} - \text{CO}_2\text{H}$
- 20
- acide maléique : $\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} - \text{CO}_2\text{H} \\ \parallel \\ \text{H} - \text{C} - \text{CO}_2\text{H} \end{array}$
- 25
- acide malonique : $\text{HO}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$
- acide acétylène dicarboxylique : $\text{HO}_2\text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}_2\text{H}$
- 30
- acide cétomalonique : $\text{HO}_2\text{C} - \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array} - \text{CO}_2\text{H}$
- 35
- acide tartronique : $\text{HO}_2\text{C} - \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array} - \text{CO}_2\text{H}$
- 40
- acide propiolique : $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CO}_2\text{H}$
- 45
- acide dihydroxymaléique : $\text{HO}_2\text{C} - \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array} = \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array} - \text{CO}_2\text{H}$
- 50
- acide pyruvique : $\text{H}_3\text{C} - \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array} - \text{CO}_2\text{H}$
- 55
- acide trichloroacétique : $\text{Cl}_3\text{C} - \text{CO}_2\text{H}$

55 Les quantités de cristal violet (I) et de l'acide (II) à utiliser peuvent, comme nous le verrons ultérieurement, varier dans de larges proportions, en donnant naissance à des effets différents, généralement, la quantité du cristal violet peut être de l'ordre de 0,01 à 0,2 g/m² de surface de papier et le rapport en poids de II à I peut être compris entre 3 et 20.

60 Les papiers obtenus peuvent avoir une composition fibreuse quelconque, purement cellulosique ou en partie synthétique, à laquelle on peut ajouter les adjuvants classiques de papeterie, à savoir charges minérales, agents de résistance divers, liants, résines, colorants de nuancement, produits de collage, sulfate d'alumine pour collage acide ou réglage du pH, etc.

65 Ces papiers peuvent, également, contenir, dans leur masse, à l'état pigmentaire dispersé, un ou plusieurs colorants insolubles dans l'eau mais organo-solubles, de façon à préserver les écritures ou men-

tions portées sur ces papiers vis-à-vis de tentatives de falsification à l'aide de solvants organiques. De plus, ces papiers peuvent être filigranés ou contenir divers artifices destinés à en assurer la reconnaissance, tels que fibres, pastilles, particules colorées et/ou fluorescentes.

5 Aux solutions aqueuses de cristal violet et d'acide, on peut ajouter des réactifs sensibilisateurs analogues à ceux déjà utilisés actuellement dans les papiers de sécurité, par exemple, des produits assurant une modification de l'aspect du papier par contact de celui-ci avec des réactifs oxydants. Ces produits sont introduits, soit en solution aqueuse, auquel cas il faut s'assurer de leur rétention sur les fibres par liaison directe ou par l'intermédiaire d'agents de fixation, soit à l'état précipité micro-dispersé ou pigmentaire.

10 On va maintenant décrire l'action, sur le papier, des associations de cristal violet et d'acide.

On dépose sur la surface d'un papier des solutions aqueuses contenant du cristal violet (I) et un acide (II) à des concentrations et proportions variables. On obtient alors des effets différents, selon lesdites concentrations et proportions, que l'on a représentés sur les **fig. 1, 2 et 3**.

15 Sur la **fig. 1**, on a porté en abscisse le rapport composé II/composé I des poids de II et de I déposés sur le papier et exprimés en g/m² de papier, et on a porté en ordonnée la quantité du composé I (en g/m²) déposée. On a étudié les propriétés du papier et on a été amené à diviser le plan en quatre zones séparées par les courbes **1, 2 et 3**.

Pour les papiers de la zone **O**, on n'observe pratiquement aucun phénomène détectable par rapport aux papiers non traités.

20 Pour les papiers de la zone **A** (située entre les courbes **1 et 2**), le papier obtenu présente un fond bleu d'autant plus prononcé que les coordonnées de concentration placent le point dans la partie médiane entre les courbes **1 et 2**.

25 Dans cette zone, la coloration du papier peut être accentuée par chauffage, c'est-à-dire que le papier est authentifiable, le retour au fond bleu initial s'opère assez rapidement après arrêt de la source de chaleur. Du fait de la coloration du fond, le papier n'est pas sensible aux feutres effaceurs d'encre, bases et réducteurs.

Dans la zone **B** (entre les courbes **2 et 3**), le papier est blanc ou très légèrement bleuté, l'authentifiabilité par la chaleur est conservée et la réaction aux feutres effaceurs d'encre, bases et réducteurs, est nettement perceptible. Le papier est authentifiable et infalsifiable.

30 Dans la zone **C**, le papier est blanc et moins réactif à la chaleur. L'authentification nécessite une température plus élevée. Par contre, la réaction aux feutres effaceurs d'encre, bases et réducteurs, est très intense.

35 Sur les **fig. 2 et 3**, on a représenté, en ordonnée, la coloration (mesurée au densitomètre GAM avec filtre jaune) des divers papiers à trois températures (température ordinaire (T.O.), à 100° C (T.100) et à 150° C (T.150)) pour des papiers dans lesquels :

- On a déposé une même quantité de composé I (cristal violet) à savoir 0,096 g/m² mais des quantités variables du composé II. On a porté en abscisse le rapport pondéral du composé II sur le composé I (**fig. 2**).

40 - On a utilisé un même rapport des composés II et I, à savoir 6, et on a fait varier les quantités de composé I. On a porté en abscisse ces quantités de composé I en g/m² (**fig. 3**).

On notera sur ces figures que, du fait d'une variation continue de la densité de coloration avec les paramètres de concentration, il est visible que les choix des limites des zones sont arbitraires et dépendent de l'appréciation visuelle du bleu du fond papier (à température ambiante).

Ces résultats montrent qu'en utilisant des quantités convenables de composés I et de composés II on peut obtenir :

45 - soit des papiers authentifiables par thermochromie (papiers de zone A),
- soit des papiers blancs authentifiables et infalsifiables (papiers de zone B),
- soit des papiers qui présentent une possibilité d'authentification réduite mais un caractère infalsifiable renforcé (papiers de la zone C).

50 On notera :

1 - Que les courbes **1, 2 et 3** de la **fig. 1** sont des limites arbitraires susceptibles d'être déplacées en fonction, soit de la nature du composé II, soit des conditions de détection des phénomènes recherchés, soit de la composition des papiers ...

55 C'est pourquoi il est souhaitable, en vue d'obtenir un papier selon l'invention ayant les propriétés optimales recherchées, de déterminer, sur ledit papier, des courbes analogues à celles des **fig. 1, 2 et 3** et, à partir de ces courbes, de déterminer la meilleure composition et le meilleur mode d'application des mélanges des composés I et II.

60 Ainsi, on déterminera les paramètres : quantité du composé I à déposer et rapport composé II/composé I de façon à situer le papier dans la partie médiane des courbes **1 et 2** pour l'authentifiabilité avec un fond bleu, et dans le voisinage de la courbe **3** pour l'authentifiabilité associée à l'infalsifiabilité avec un fond blanc.

65 2 - Que les **fig. 1, 2 et 3** ont été établies avec un support collé en milieu acide, la variation due au support, et surtout au collage du papier, est notable : le sulfate d'alumine utilisé en papeterie pour améliorer le collage abaisse d'autant plus la réactivité du papier qu'il est en quantité plus importante (les autres caractéristiques sont inchangées).

Le support d'enduction préféré sera donc un papier collé en milieu neutre ou en milieu acide avec très peu de sulfate d'alumine.

3 - Qu'il est visible sur les fig. 2 et 3 que l'intensité de coloration obtenue dépend de la température et du temps d'application de la source de chaleur. La réversibilité de la coloration dépend des mêmes paramètres, ainsi, plus la température est élevée, plus la coloration est intense et le retour à la coloration initiale du papier long.

4 - Que la réactivité des papiers enduits est affectée par les conditions hygrométriques : lorsque l'humidité relative atmosphérique augmente, la réactivité à une température donnée et le fond du papier augmentent, tout se passe en fait comme s'il y avait une diminution du rapport composé II/composé I.

L'évolution dans le temps (à humidité relative constante) des papiers stockés à température ambiante, dont les caractéristiques se situent dans les zones A et B, est la même. Ceux situés dans la zone C présentent peu d'évolution.

Outre les composés I et II, la formulation comprend un liant de couchage pouvant être, à titre indicatif, les polymères synthétiques ou naturels à terminaisons hydroxy compatibles, tels que l'amidon, l'alcool polyvinylique et les dérivés cellulosiques.

Facultativement, peuvent être ajoutés à cette composition des activateurs (cires, sels, tensioactifs, etc) ou des stabilisants divers.

L'authentification du document peut être réalisée par thermochromie, c'est-à-dire par l'apparition d'une coloration bleue lorsque le papier est mis en présence d'une source de chauffage quelconque permettant de porter sa température entre 70° C et 170° C en un temps bref (quelques secondes au maximum), puis par l'affaiblissement très rapide (quelques minutes) de la couleur formée lorsque le document est ramené à température ambiante. La blancheur initiale est restaurée ensuite plus lentement. Cette authentification permet donc de ne pas altérer les caractéristiques de lecture du document authentifié.

Cette authentification par thermochromie réversible peut être effectuée d'une manière manuelle par contact avec un élément chauffant ou des radiations infrarouges et reconnaissance visuelle de la couleur obtenue, ou bien à l'aide d'un appareillage automatique adapté à cette authentification. Le document dont l'authenticité est à contrôler est introduit dans une machine qui provoque, à l'aide d'un dispositif adéquat, la thermochromie du papier : chauffage par contact (plaque chauffante régulée) ou sans contact (air chaud, radiations IR ...). la coloration obtenue est lue à l'aide d'un appareillage optique (densitomètre équipé des filtres adéquats), ce qui permet de rejeter les documents ne présentant pas la teinte et la densité de coloration correspondant à un document authentique.

Lors d'une tentative de falsification de documents possédant cette composition chimique (à une concentration telle que l'infalsifiabilité soit obtenue) par un crayon effaceur d'encre, un réducteur ou une base, une coloration non fluorescente bleue apparaît sur le papier.

Les différents exemples donnés ci-après permettront d'éclairer un peu mieux l'invention mais ne sont, en aucun cas, limitatifs et l'homme de l'art pourra prévoir d'autres modes et d'autres formes de réalisation, sans pour cela sortir du cadre de l'invention.

40 **EXEMPLE 1 :**

Sur un support papier contenant en masse un ou plusieurs colorants organo-solubles dispersés, ces produits étant destinés à donner au papier la sensibilité aux solvants pouvant être utilisés pour falsifier le papier, est déposée en surface, par une technique papetière classique (presse encolleuse, systèmes à rouleaux), la solution d'enduction comprenant par litre d'eau :

	- Cristal violet Lactone	12 g
50	- Acide oxalique dihydraté	35 g
	- Cire finement broyée (par exemple cire HOECHST FL® et COMPERLAN® HS de HENKEL)	40 g
55	- Alcool polyvinylique (grade 30/5 de RHONE POULENC)	27 g

Le papier blanc obtenu se colore en bleu avec les feutres effaceurs, les réducteurs et les bases. Lorsque la température est élevée par contact, à 100° C par exemple, une coloration bleue nettement visible se forme, puis perd rapidement de son intensité : en 10 minutes, 75 % de la coloration initiale ont disparu.

EXEMPLE 2 :

Sur un support papier quelconque, il est possible d'obtenir un document authentifiable et partiellement infalsifiable en appliquant la solution d'enduction contenant par litre d'eau:

5

- Cristal violet Lactone	4 g
- Acide tartrique	30 g
- Alcool polyvinylique (Rhodoviol® 30/5)	40 g

10

Par action des feutres effaceurs, des bases ou des réducteurs, la coloration bleue est irréversible. Par élévation de température, la coloration bleue qui apparaît est réversible.

15

EXEMPLE 3 :

Sur un support papier, identique à celui de l'exemple 1, est déposée en surface la solution d'enduction contenant par litre d'eau :

20

- Cristal violet Lactone	1,6 g
- Acide oxalique	18 g
- Sulfate de manganèse	3 g
- Alcool polyvinylique (Rhodoviol® 30/5)	30 g

25

La coloration instantanée, obtenue avec les crayons effaceurs d'encre, les réducteurs et les bases, est bleu cyan. L'eau de javel conduit à une coloration brune, les solvants à des colorations variables selon le solvant et le colorant introduits dans la masse.

30

Le papier se colore en bleu avec la température, lorsque celle-ci est supérieure à 80° C (temps de contact d'au moins 3 secondes). L'appareillage de test préférentiel est constitué par un ventilateur pulsant de l'air chaud à une température de 100 à 140° C pour la révélation de la coloration, puis soufflant de l'air froid (ou air ambiant) pour accélérer le retour à la blancheur initiale du papier.

35

EXEMPLE 4 :

Sur un support papier quelconque, il est possible d'obtenir un document authentifiable en appliquant la solution d'enduction contenant par litre d'eau :

40

- Cristal violet Lactone	3 g
- Acide citrique	30 g
- Alcool polyvinylique (Rhodoviol® 30/5)	40 g

45

Par élévation de température, la coloration bleue qui apparaît est réversible.

EXEMPLE 5 :

50

Sur un support papier contenant en masse des colorants organo-solubles dispersés est déposée en surface la solution d'enduction suivante par litre d'eau :

55

- Cristal violet Lactone	5 g
- Acide glycolique	40 g
- Sulfate de manganèse	3 g
- Amidon solfarine 115 (produit des Ets Paul DOITTAU ayant fait l'objet d'une marque déposée)	60 g

60

Les colorations obtenues sont, pour les feutres effaceurs d'encre, les réducteurs, les bases et l'augmentation de température du bleu, et pour l'eau de javel du beige-brun. Les solvants donnent des colorations variables en fonction des colorants introduits dans la masse et des solvants utilisés.

65

EXEMPLE 6 :

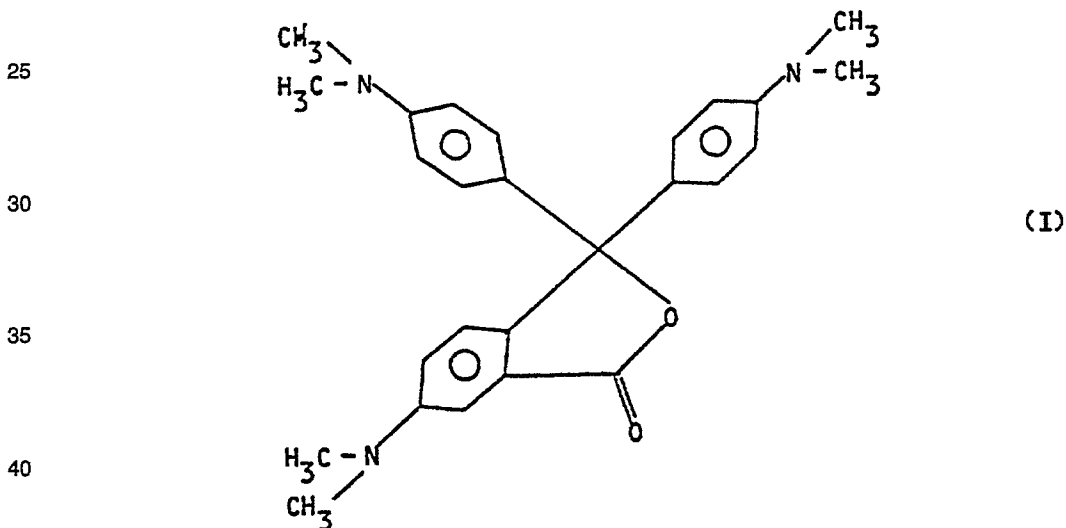
Sur un support papier collé en milieu neutre, il est possible d'obtenir un papier blanc authentifiable et très faiblement réactif aux feutres effaceurs, bases et réducteurs en appliquant la solution d'enduction suivante, comprenant par litre d'eau :

5	- Cristal violet Lactone	1 g
10	- Acide oxalique	16 g
	- Alcool polyvinylique (Rhodoviol® 30/5)	20 g

Dans tous les exemples précédents, le papier est blanc et non fluorescent après les surfacages. Tous ces exemples ne sont donnés qu'à titre d'illustrations et l'homme de l'art pourra les modifier ou les compléter par des solutions techniques ou des produits connus, sans pour cela sortir du cadre de l'invention, telle que définie dans les revendications.

Revendications

1. Papier de sécurité infalsifiable par réaction colorée irréversible et/ou authentifiable par une coloration réversible contenant une association soluble dans l'eau de cristal violet lactone (I) de formule:



et d'un acide organique aliphatique à courte chaîne hydrocarbonée.

2. Papier selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit acide est choisi parmi les acides suivants:

50

55

60

65

- 5 - acide oxalique : $\text{HO}_2\text{C} - \text{CO}_2\text{H}$
- 10 - acide tartrique : $\text{HO}_2\text{C} - \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array} - \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} - \text{CO}_2\text{H}$
- 15 - acide citrique : $\text{HO}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$
- 20 - acide glycolique : $\text{HO} - \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} - \text{CO}_2\text{H}$
- 25 - acide maléique : $\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} - \text{CO}_2\text{H} \\ || \\ \text{H} - \text{C} - \text{CO}_2\text{H} \end{array}$
- 30 - acide malonique : $\text{HO}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$
- 35 - acide cétomalonique : $\text{HO}_2\text{C} - \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array} - \text{CO}_2\text{H}$
- 40 - acide tartronique : $\text{HO}_2\text{C} - \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array} - \text{CO}_2\text{H}$
- 45 - acide propiolique : $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CO}_2\text{H}$
- 50 - acide dihydroxymaléique : $\text{HO}_2\text{C} - \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array} = \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array} - \text{CO}_2\text{H}$
- 55 - acide pyruvique : $\text{H}_3\text{C} - \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array} - \text{CO}_2\text{H}$

L'acide préféré étant l'acide oxalique.

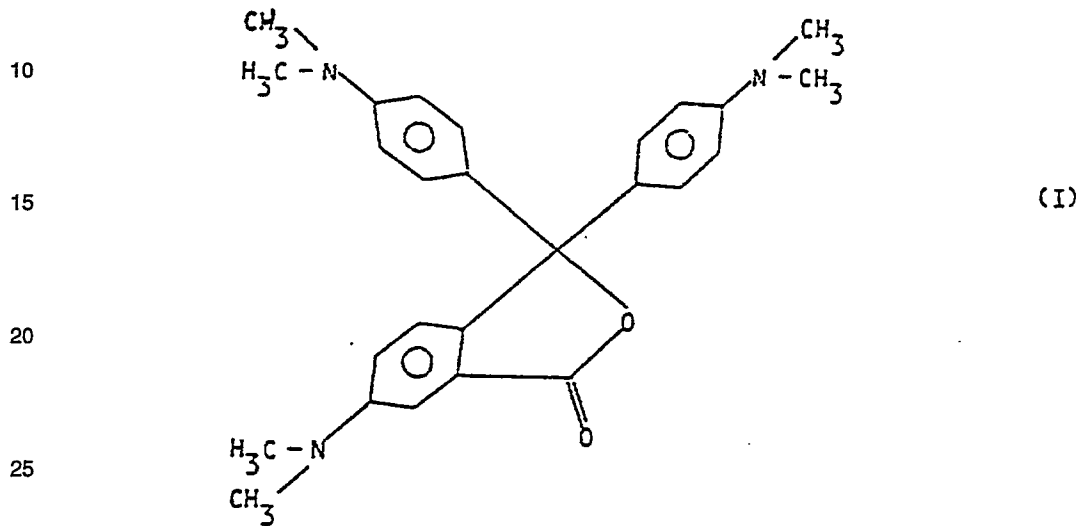
3. Papier selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le cristal violet (I) est utilisé à raison de 0,01 à 0,2 g/m² et que le rapport pondéral du composé (II) audit cristal (I) est compris entre 3 et 20.

4. Papier selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les composés (I) et (II) sont déposés en couchage sur le papier.

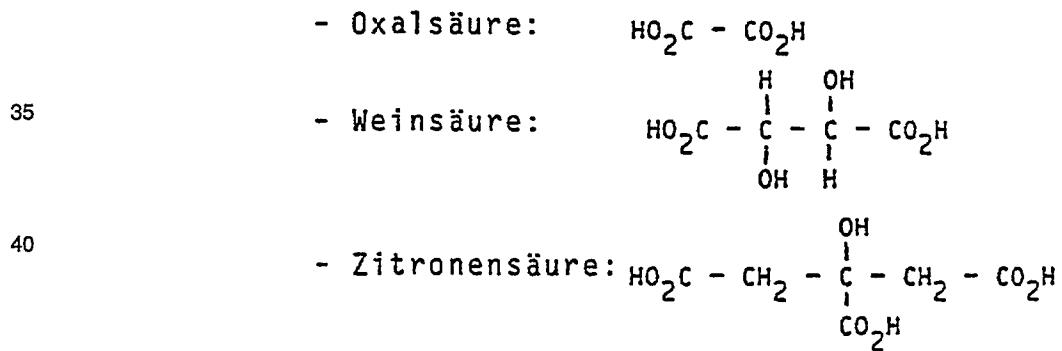
5. Procédé pour la préparation de papier selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on dépose sur la surface d'un support papier des quantités variables du composé (I) et de l'un des composés (II), que le papier obtenu est testé et que l'on détermine ainsi, pour le support papier considéré, les quantités de (I) et de (II) à utiliser pour obtenir un papier souhaité à savoir authentifiable, infalsifiable ou possédant les deux propriétés.

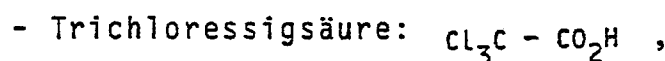
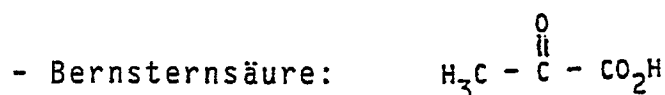
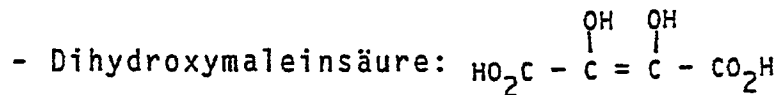
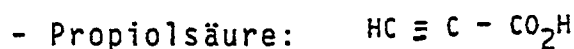
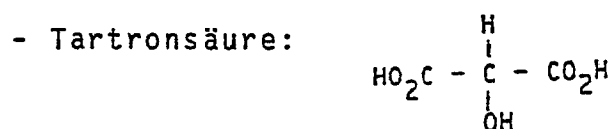
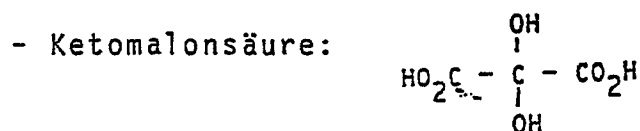
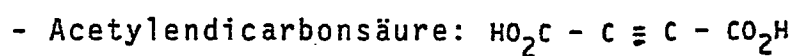
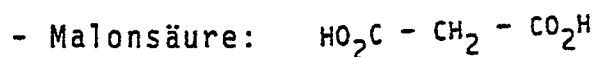
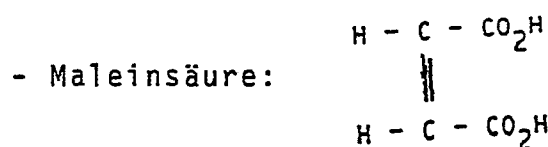
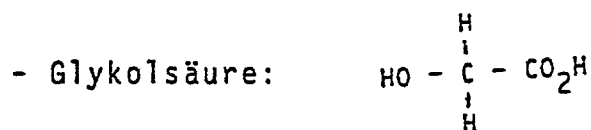
Patentansprüche

1. Sicherheitspapier, das durch irreversible Farbreaktion fälschungssicher und/oder durch reversible Färbung auf Echtheit prüfbar ist, enthaltend eine wasserlösliche Verbindung von Kristallviolett-lacton der Formel (I) und einer organischen aliphatischen Carbonsäure mit einer kurzen Kohlenwasserstoffkette:



2. Papier nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine der folgenden Säuren:





wobei Oxalsäure bevorzugt ist.

3. Papier nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kristallviolett der Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 0,2 g/m² vorliegt und das Gewichtsverhältnis von Verbindung der Formel (II) zu Kristallviolett der Formel (I) von etwa 3 bis 20 beträgt.

4. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formeln (I) und (II) durch Beschichten auf das Papier aufgebracht worden sind.

5. Verfahren zur Herstellung des Papiers nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Oberfläche eines Trägerpapiers variable Mengen der Verbindung der Formel (I) und einer der Verbindungen der Formel (II) aufgebracht werden, das so erhaltene Papier untersucht wird und die für ein bestimmtes Trägerpapier zu verwendenden Mengen an Verbindungen der Formeln (I) und (II) bestimmt werden, die zur Herstellung des gewünschten Papiers, d.h. eines auf Echtheit prüfbar und/oder fälschungssicheren Papiers, notwendig sind.

Claims

1. Security paper, tamperproof because of an irreversible colour reaction and/or authenticatable because of a reversible colour, containing a water-soluble combination of crystal violet lactone (I) of formula

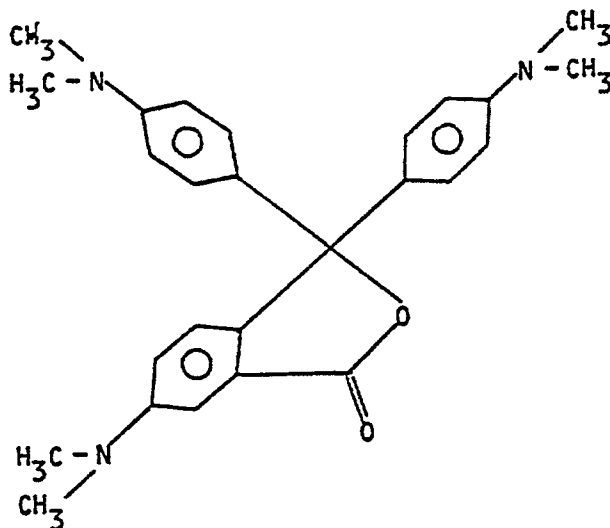
5

10

15

20

25



(I)

and of an aliphatic organic acid containing a short hydrocarbon chain.

2. Paper according to Claim 1, characterized in that the said acid is chosen from the following acids:

30

- oxalic acid: $\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$

35

- tartaric acid: $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{HO}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{H} \end{array}$

40

- citric acid: $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$

45

- glycolic acid: $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

50

55

60

65

- 5
- maleic acid: $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ || \\ \text{H}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$
- malonic acid: $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$
- 10 - acetylenedicarboxylic acid: $\text{HO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$
- ketomalonic acid: $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{HO}_2\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$
- 15
- tartronic acid: $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{HO}_2\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$
- 20
- propiolic acid: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$
- dihydroxymaleic acid: $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{HO}_2\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$
- 25
- pyruvic acid: $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$
- 30
- trichloroacetic acid: $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$

the preferred acid being oxalic acid.

35 3. Paper according to either of Claims 1 and 2, characterized in that crystal violet (I) is employed in a proportion of 0.01 to 0.2 g/m² and that the weight ratio of the compound (II) to the said crystal (I) is between 3 and 20.

4. Paper according to one of Claims 1 to 3, characterized in that the compounds (I) and (II) are deposited as a coating onto the paper.

40 5. Process for the preparation of paper according to one of Claims 1 to 4, characterized in that variable quantities of the compound (I) and of one of the compounds (II) are deposited onto the surface of a paper substrate, that the paper obtained is tested and that the quantities of (I) and of (II) to be employed in order to obtain a paper which is desired, namely authenticatable, tamperproof or having both properties, are thus determined for the paper substrate in question.

45

50

55

60

65

Fig. 1

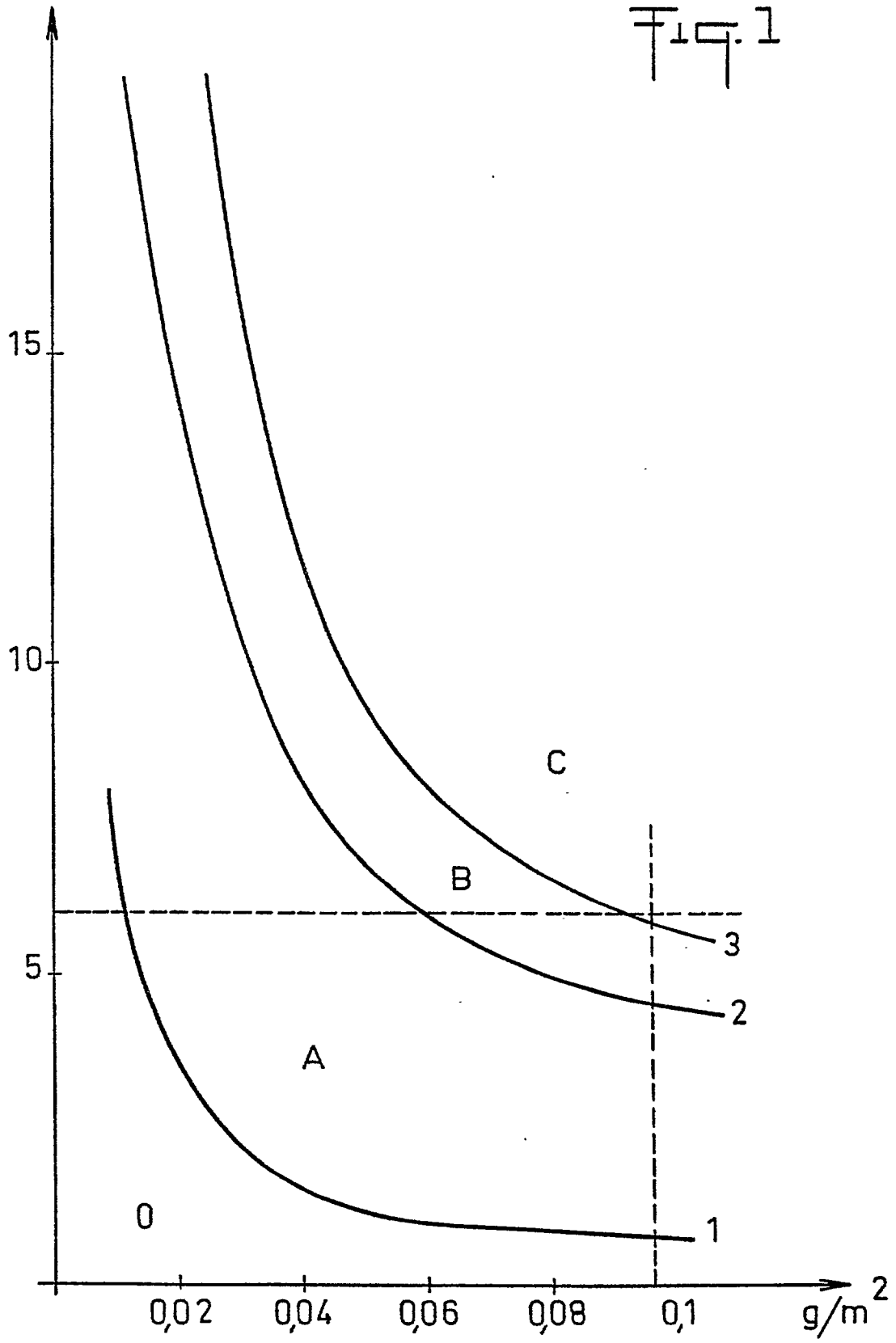


Fig 2

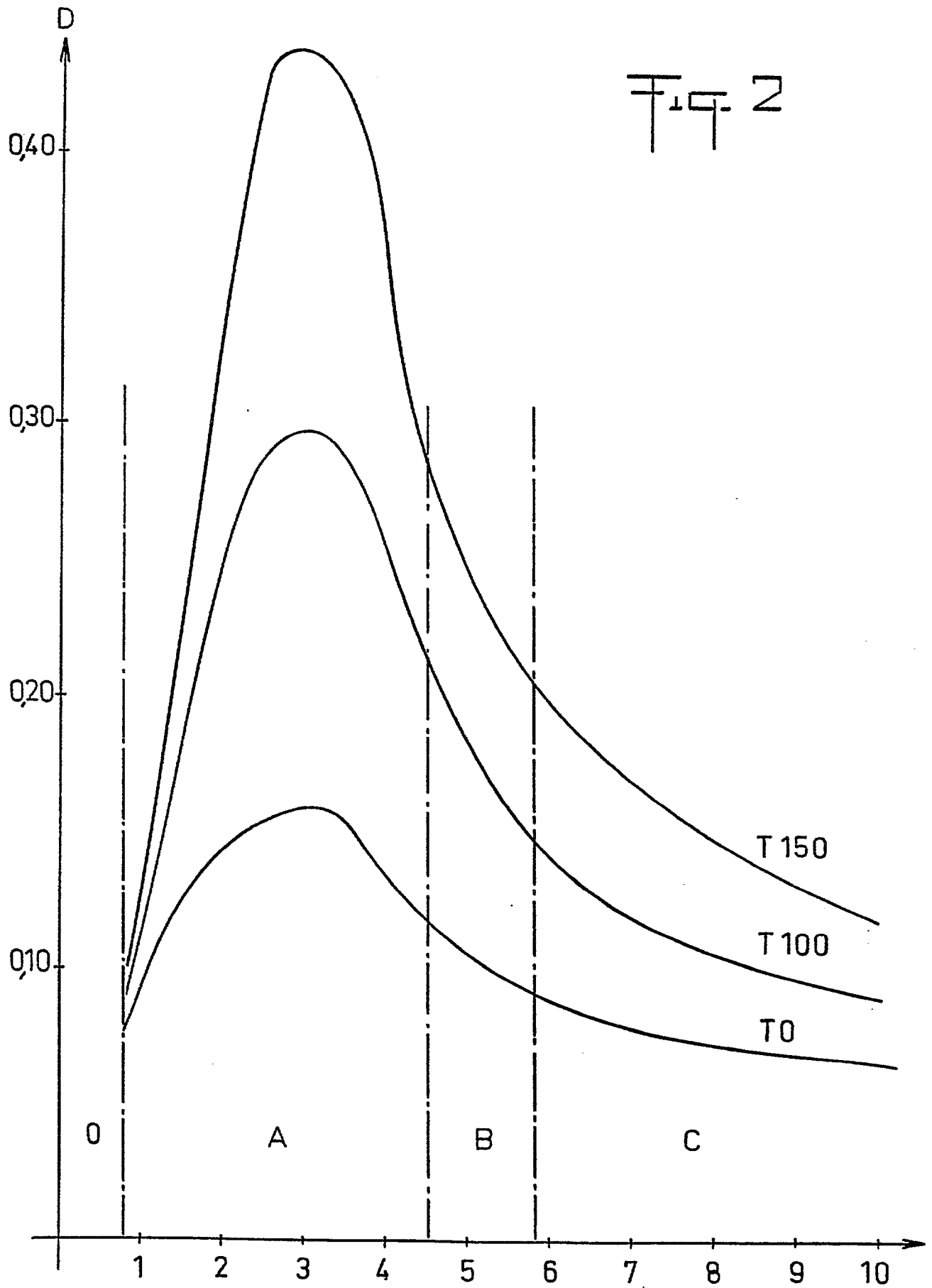


Fig. 3

