



(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: **15.03.2000 Patentblatt 2000/11** (51) Int Cl.7: **D21H 27/10, D21H 17/67**

(21) Anmeldenummer: **98105715.1**

(22) Anmeldetag: **30.03.1998**

(54) **Papier zur Umhüllung von Nahrungs- oder Genussmitteln**

Paper for wrapping food and tobacco products

Papier pour l'emballage d'aliments et de produits du tabac

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FI FR GB IT LI SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.10.1999 Patentblatt 1999/40

(73) Patentinhaber: **Trierenberg Holding
Aktiengesellschaft**
4050 Traun (AT)

(72) Erfinder:
• **Hackl, Kurt A., Dr. Dipl.-Ing.**
4040 Linz (AT)

• **Haselgrübler Thomas, Dr. Dipl.-Ing.**
4040 Linz (AT)

(74) Vertreter: **Hofinger, Engelbert, Dr.Dr. et al**
Patentanwälte Torggler & Hofinger
Wilhelm-Greil-Strasse 16
6020 Innsbruck (AT)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 4 182 348 **US-A- 4 591 707**
US-A- 5 472 485

• **DATABASE WPI Section Ch, Week 9007 Derwent**
Publications Ltd., London, GB; Class G03, AN
90-048380 XP002075713 & JP 02 001781 A
(YAMADA H)

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Versehen eines Papiers mit Echtheitskennzeichen zur Umhüllung von Nahrungs- oder Genußmitteln, sowie auf die Verwendung eines so hergestellten Papiers als Basispapier für Zigarettenmundstücke.

[0002] Echtheitskennzeichen auf Verpackungspapier für Nahrungsmittel oder auf den Mundstücken von Zigaretten bestehen üblicherweise in einem - allenfalls verschlüsselten - Aufdruck. Um Produktimitationen, insbesondere im Zusammenhang mit berühmten Marken, wirkungsvoller entgegenzutreten zu können, wäre es wünschenswert, ein unsichtbares Echtheitskennzeichen für Papier mit dem erwähnten Anwendungszweck zu haben.

[0003] Unsichtbare Echtheitskennzeichen für Dokumente wurden seit Jahrzehnten mit großem Aufwand entwickelt. Insbesondere wurde vorgeschlagen, durch Zusatz von Spurenelementen während des Papierherstellungsprozesses eine eindeutige und unlöschbare nachträgliche Identifikation des Papiers oder daraus hergestellter Produkte zu ermöglichen. Da der Nachweis der Echtheit von Dokumenten zerstörungsfrei erfolgen muß, ist die Auswahl der zugesetzten Spurenelemente beschränkt. Soweit es sich dabei um seltene Erden handelt, werden diese in einer Form eingebracht, in welcher sie fluoreszieren oder insbesondere im IR-Bereich Licht absorbieren.

[0004] Für die Verpackung von Nahrungs- und Genußmitteln wäre der Einbau von seltenen Erden in einem Ausmaß, welches die Erkennung aufgrund der Emission oder Absorption des unzerstörten Papiers erlaubt, schon aus Kostengründen uninteressant und toxikologisch bedenklich. Dazu kommt noch, daß die Gesetzgebung bestimmter Staaten z. B. für Zigarettenmundstücke die Verwendung von fluoreszierenden Fasern ausdrücklich untersagt.

[0005] Die Erfindung geht von der Überlegung aus, daß bei Verpackungspapier im Gegensatz zu Dokumenten eine zerstörungsfreie Identifikation keine Bedingung für ein Echtheitsmerkmal darstellt. Es können daher zur Identifikation eines im Papier gleichmäßig verteilten Markierungsstoffes empfindliche Verfahren angewendet werden, wie optische Verfahren, welche die Emissionsspektren des in ionisierte Atome aufgelösten Papiers analysieren, oder eine massenspektroskopische Analyse der im Papier enthaltenen Elemente. Das erlaubt die Verwendung von Markierungssubstanzen in so geringer Menge, daß deren Zufügung auch für einen Massenartikel keinen erheblichen Kostenfaktor darstellt, wobei gleichzeitig die strengen Vorschriften für Lebensmittel und Zigaretten eingehalten werden können.

[0006] Erfindungsgemäß ist somit vorgesehen, daß bei einem Papier zur Umhüllung von Nahrungs- oder Genußmitteln als Echtheitskennzeichen eines oder mehrere der Markierungselemente Yttrium, Hafnium, Lanthan bzw. Lanthanide in Mengen von jeweils unter 100 Tpm gleichmäßig im Papier verteilt sind.

[0007] Die untere Grenze für die eingesetzte Menge an Markierungselementen ergibt sich einerseits aus dem jeweiligen Stand der Technik der Analyseverfahren für Schwermetalle. Versuche mit Konzentrationen von 1 Tpm waren bereits durchaus zufriedenstellend und auch Zusätze von 0,1 Tpm sind analysierbar. Bei Stoffen (z. B. Cer und Hafnium), die üblicherweise in nicht unbeträchtlichen Spuren in Papierbestandteilen, nämlich in Kaolin und Titandioxid, enthalten sind, sind allerdings höhere Konzentrationen zweckmäßig. Gerade solche Stoffe bieten sich als Markierungselemente an, da ihre toxikologische Unbedenklichkeit im Rahmen des Zusatzes von Kaolin oder Titandioxid unbestritten ist. Selbstverständlich muß bei Verwendung üblicherweise in Papier vorkommender Stoffe als Markierungselemente dafür Sorge getragen werden, daß die Markierung sich deutlich vom Hintergrund abhebt. Dies ist zumindest dann der Fall, wenn die zugesetzte Menge wenigstens der natürlichen Konzentration des Stoffes entspricht.

[0008] Werden seltene Erden eingesetzt, um die zerstörungsfreie Echtheitsprüfung von Dokumenten zu ermöglichen, werden die Markierungselemente üblicherweise in Ferritgitter oder Granatgitter eingebaut, um das gewünschte Emissions- oder Absorptionsspektrum zu erzielen. Im Rahmen der Erfindung hingegen ist Fluoreszenz sogar unerwünscht, weshalb die Markierungselemente bevorzugt als Oxide in definierten Mengen als wässrige Suspension von Pulvern dem Zellstoffbrei zugesetzt werden.

[0009] Die Oxide der erfindungsgemäß verwendeten Elemente werden auch in der Hochleistungskeramik bzw. anderen High-Tech-Bereichen verwendet, sodaß sie in definierten Korngrößen in der Regel im Bereich von 1-10 µm verfügbar sind. Ferner sind diese Oxide stabil und wasserunlöslich, sodaß ihre Permanenz im Papier nicht beeinträchtigt ist.

[0010] Überraschenderweise ist die Homogenität der Verteilung der Markierungsstoffe im Papier so gut, daß zur Analyse ein Stück von einem Quadratcentimeter Papier ausreicht. Die Retention in der Papiermaschine ist derart, daß mit Sicherheit ein Großteil des eingesetzten Materials wiedergefunden werden kann. Andererseits ist auch das Verweilen im System nicht übermäßig, sodaß nach einer weiteren Charge kein Zusatz mehr nachweisbar ist.

[0011] Zur Detektion der Markierungselemente bieten sich, wie gesagt, optische und massenspektroskopische Verfahren an. Die optische Analyse mit der als ICP-AES (Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma) bezeichneten Methode wird allerdings dadurch erschwert, daß die im Papier vorhandenen Elemente Titan und Eisen die Markierungselemente überstrahlen. Die an sich weniger gebräuchliche und aufwendigere Detektion durch Massenspektroskopie der in einer Plasmafackel in ionisierte Atome aufgelösten Probe (ICP-MS) ist von diesem Nachteil frei.

[0012] Die Möglichkeit, aus einem Satz von beispielsweise fünf Oxiden jeweils nur einen Teil als Markierungsele-

mente zuzusetzen, erlaubt es, das Papier eines Herstellers nicht nur als solches zu kennzeichnen, sondern beispielsweise auch den Herstellungszeitraum oder die Bestimmung für einen besonderen Kunden eindeutig im Papier festzuhalten.

[0013] Die Erfindung wird anschließend anhand von zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1:

[0014] Je 5,59g Yttriumoxid, 5,29g Hafniumoxid und 5,41g Ceroxid wurden in 200ml Wasser ausgeschlämmt und einer Langfaserpulperfüllung zugeführt. Eine Langfaserpulperfüllung führt zu ca. 4400kg Papier. Dementsprechend ist die Sollkonzentration im Papier der Elemente Y, Ce, Hf 1 Tpm (unter der theoretischen Annahme von 0% Retentionsverlusten).

[0015] Aus den beiden Langfaserpulperfüllungen stammendes Papier wurde mit unmarkiertem Papier verglichen, wobei sich keine Veränderung der spezifizierten Parameter des Papiers ergab. Anschließend wurden Nullproben sowie Proben aus den beiden markierten Würfeln massenspektrographisch analysiert, ohne daß das Analytiklabor über die Art der Markierungen unterrichtet war. Trotz ungünstiger Analysebedingungen ergab sich keine Überschneidung von Nullproben und markierten Proben, obwohl insbesondere im Fall von Cer der Zusatz an Markierungssubstanz kaum den natürlichen Hintergrund überstieg.

Element	Nullproben	mark.Proben	einges.Kaolin	einges. TiO2	Eisenoxid
Cer (Ce)	0,70-0,73	0,90-1,82	1,5-2,3	<0,1	<0,1
Hafnium (Hf)	0,02-0,08	0,34-0,80	2,1-3,0	6,2-8,1	<0,1
Yttrium (Y)	0,14-0,24	0,90-0,93	0,5-0,6	0,2-0,3	0,1
La (n.zuges.)	0,00-0,39	0,00-0,06	0,6	<0,1	<0,1
AS (n.zuges.)	0,70-1,40	0,94-1,82	0,8-1,6	<0,1	3,3-9,7

[0016] Das oben wiedergegebene Ergebnis zeigt, daß ohne Verfügbarkeit von Nullproben und in Unkenntnis der Rohstoffe etwaiger Mitbewerber eine Erhöhung der zugesetzten Menge über 1 Tpm sinnvoll ist. Ein entsprechendes Beispiel wird anschließend diskutiert.

Beispiel 2:

[0017] Die gleichen Elemente wie im Beispiel 1 wurden in zehnfacher Menge zugesetzt, sodaß sie theoretisch mit einem Anteil von 10 Tpm im fertigen Produkt vorliegen müßten. Dies führte ebenfalls zu keiner Beeinflussung des Papiers. Die Nachweisbarkeit stieg jedoch drastisch an, wie sich aus nachfolgender Tabelle ergibt.

Element	0-Pr.1	0-Pr.2	mark. Probe	Fe-Oxid	Talk	Kaolin	Ti-Oxid
Yttrium	0,1	0,27	6,46	0,01	0,01	0,84	0,02
Cer	0,72	0,62	5,79	<0,02	<0,02	2,91	0,11
Hafnium	0,35	0,62	6,51	0,02	<0,02	5,61	4,29

Patentansprüche

1. Verfahren zum Versehen eines Papiers zur Umhüllung von Nahrungs- oder Genußmitteln mit einem Echtheitskennzeichen, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des Papiers eines oder mehrere der Markierungselemente Yttrium, Hafnium, Lanthan bzw. Lanthanide in Mengen von jeweils unter 100 ppM derart zugesetzt werden, daß diese gleichmäßig im Papier verteilt sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Markierungselemente in Mengen von größer als 0,1 ppM, bevorzugt 1 - 30 ppM, zusätzlich zu der natürlich im Papier vorkommenden Menge zugesetzt werden.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Markierungselemente verwendet werden, welche üblicherweise in Papier vorkommen, insbesondere Cer und Hafnium als Begleiter von Kaolin und Titandioxid, und daß die zugesetzte Menge mindestens der natürlich vorkommenden Menge entspricht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Markierungselemente in Form ihrer Oxide zugesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxide in Form von Körnern mit Durchmessern von 0,1 - 50 μ , vorzugsweise 1 - 10 μ zugesetzt werden.
6. Verwendung eines nach einem der Ansprüche 1 - 5 hergestellten Papiers als Basispapier für Zigarettenmundstücke.

Claims

1. A method of providing a paper for wrapping foodstuffs or luxury foods or tobacco with an authenticity marking, characterised in that in manufacture of the paper one or more of the marking elements yttrium, hafnium, lanthanum or lanthanides are added in amounts of below 100 ppm respectively in such a way that they are uniformly distributed in the paper.
2. A method according to claim 1 characterised in that the marking elements are added in amounts of greater than 0.1 ppm, preferably 1 - 30 ppm, in addition to the amount which occurs naturally in the paper.
3. A method according to one of claims 1 and 2 characterised in that marking elements are used which usually occur in paper, in particular cerium and hafnium as accompanying substances of kaolin and titanium dioxide, and that the added amount corresponds at least to the naturally occurring amount.
4. A method according to one of claims 1 to 3 characterised in that the marking elements are added in the form of their oxides.
5. A method according to claim 4 characterised in that the oxides are added in the form of grains of diameters of 0.1 - 50 μ , preferably 1 - 10 μ .
6. Use of a paper produced according to one of claims 1 to 5 as a basic paper for cigarette tips.

Revendications

1. Procédé destiné à munir un papier pour l'emballage de produits alimentaires ou de produits de luxe d'une marque d'authenticité, caractérisé en ce que l'on ajoute lors de la fabrication du papier un ou plusieurs des éléments de marquage yttrium, hafnium, lanthane ou lanthanides, dans des quantités respectivement inférieures à 100 ppm, de telle sorte que ceux-ci soient répartis uniformément dans le papier.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les éléments de marquage sont ajoutés dans des quantités supérieures à 0,1 ppm, de préférence de 1 à 30 ppm, en sus des quantités naturellement présentes dans le papier.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise des éléments de marquage qu'on rencontre habituellement dans le papier, en particulier Cérium et hafnium, en tant qu'éléments d'accompagnement du kaolin et du dioxyde de titane, et en ce que la quantité ajoutée correspond au moins à la quantité naturellement présente.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les éléments de marquage sont ajoutés sous la forme de leurs oxydes.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les oxydes sont ajoutés sous forme de grains présentant un diamètre de 0,1 à 50 μ , de préférence de 1 à 10 μ .
6. Utilisation d'un papier fabriqué selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, en tant que papier de base pour les bouts de cigarettes.