11 Numéro de publication:

**0 030 507** A1

12

## **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: 80401749.9

(f) Int. Cl.3: **D 21 H 5/10,** G 07 D 7/00

22) Date de dépôt: 08.12.80

30 Priorité: 11.12.79 FR 7930376

71 Demandeur: ARJOMARI-PRIOUX Société anonyme dite:, 3 rue du Pont-de-Lodi, F-75006 Paris (FR)
Demandeur: ANVAR Agence Nationale de Valorisation de la Recherche, 43, rue Caumartin, F-75436 Paris Cedex 09 (FR)

(3) Date de publication de la demande: 17.06.81

inventeur: Boursier, Daniel, 20, rue Marcel Peretto, F-38100 Grenoble (FR)
Inventeur: Terliska, Jacques, 120, rue des Ecrins, F-38140 Rives (FR)
Inventeur: Fruchart, Robert, 9, chemin des Oiseaux, F-38700 Corenc Montfleury (FR)
Inventeur: Senateur, Jean-Pierre, 17, chemin des Accacias, F-38240 Meylan (FR)

(84) Etats contractants désignés: BE DE FR GB IT NL

Mandataire: Hasenrader, Hubert et al, Cabinet BEAU DE LOMENIE 55, rue d'Amsterdam, F-75008 Paris (FR)

(54) Moyen de marquage et de reconnaissance et papier de sécurité faisant application de ce moyen.

Moyen de marquage et de reconnaissance, porté par un support, un matériau magnétique.

Ce matériau magnétique présente une température de transition thermomagnétique située dans le domaine de température que peut supporter sans dommage le support, moyennant quoi, on peut renconnaître la présence dudit matériau sur le support en le chauffant à la température de transition pour observer l'effet de cette température sur une aimantation du matériau magnétique.

L'invention s'applique notamment au papier de sécurité.

Moyen de marquage et de reconnaissance et papier de sécurité faisant application de ce moyen.

La présente invention concerne un moyen de marquage et de reconnaissance, du type comportant, porté par un support, un matériau magnétique.

L'invention concerne, plus particulièrement, en tant que produit industriel nouveau, un papier de sécurité comportant comme moyen de sécurité un produit dont certaines propriétés spécifiques sont facilement 10 détectables.

Pour se prémunir contre les contrefaçons de documents de sécurité tels que billets de banque, titres, actions, cartes d'identité, chèques ou autres documents de valeur, on a déjà proposé l'utilisation de moyens de sécurité divers tels que filigranes, fibres colorées ou métalliques ou métallisées, défaut d'azurant optique, bandelettes de sécurité métallisées, fluorescentes, magnétiques (voir notamment le brevet britannique N° 1.127.043). Ces moyens de sécurité sont dits "de reconnaissance" car ils permettent de reconnaître l'authenticité d'un tel papier.

Il est déjà connu d'introduire dans un papier des composés ferromagnétiques sous les formes les plus diverses. Les produits magnétiques utilisés jusqu'alors sont détectés par leur champ coercitif ou leur rémanence qui peuvent avoir des valeurs élevées, mais ces produits sont déjà commercialisés donc facilement accessibles à l'homme de la rue.

On connaît par un article de BERKOWITZ et al, intitulé "Magnetic Tagging", tiré de I EEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, vol. Mag ll, n° 5, Septembre 1975, pp. 1576 - 1581, un procédé consistant à inclure dans un matériau à étiqueter une pluralité de particules ferro-magnétiques dont les températures de Curie sont différentes, de façon à fournir une information com-

plexe qu'il faut ensuite décoder par une lecture exigeant des moyens élaborés et coûteux, lecture au cours de laquelle on fait varier la température du matériau étiqueté de façon continue et sur une large plage de façon à déterminer la nature des différentes particules ferromagnétiques en présence dans le matériau étiqueté.

5

10

15

20

25

30

35

La présente invention a notamment pour but de proposer un moyen de marquage utilisant au moins un matériau magnétique dont les propriétés spéciales constituent un moyen très spécifique de <u>reconnaissance</u>, cette reconnaissance étant fondée sur une détection rapide et facile dudit matériau magnétique.

Ce but est atteint, conformément à l'invention, du fait que ce matériau magnétique présente une
température de transition thermomagnétique située dans
le domaine de température que peut supporter sans dommage
le support, moyennant quoi, on peut reconnaître la présence dudit matériau sur le support par un test non destructif consistant à chauffer le support à la température de transition pour observer l'effet de cette température sur une aimantation du matériau magnétique.

Ainsi, le moyen selon l'invention est basé sur la détection d'une forte variation thermique de l'aimantation d'un ou plusieurs matériaux judicieusement choisis placés ou non dans un champ magnétique. Ces matériaux qui constituent pour l'article qu'ils marquent une sorte de mot de passe, peuvent être :

a) des composés ferromagnétiques dont le point de Curie se situe dans une gamme de températures compatibles avec la tenue thermique du support. On sait en effet que tout composé ferromagnétique voit son aimantation disparaître au-delà d'une température critique appelée température de Curie et définie thermodynamiquement comme une transition de second ordre. On entend par "composé ferromagnétique" un composé -ou alliage-

présentant une composante ferromagnétique.

5

10

15

20

25

30

35

b) des matériaux ayant des propriétés magnétiques plus complexes qui pourront manifester une très brusque variation thermique de l'aimantation. Cette transformation est thermodynamiquement définie comme une transition de premier ordre. On trouvera plus de détails sur ces définitions dans la "Théorie du Magnétisme" de A. HERPIN, P. 278, Presses Universitaires de France. On connaît des matériaux en nombre réduit présentant ce type de transformation —ou transition— du premier ordre.

Ces transformations du premier ordre sont, par exemple, les transitions antiferro-ferromagnétiques, ferromagnétiques-antiferromagnétiques, ferromagnétiques-paramagnétiques.

Le nombre réduit de matériaux de cette seconde catégorie et la haute technicité généralement nécessaire à leur fabrication constituent des facteurs de sécurité nouveaux. De plus, pour les transitions du premier ordre, la variation de l'aimantation est très brutale : elle a lieu dans une plage de températures étroite, au plus égale à 7 degrés centigrades, (intervalle parfois aussi réduit que l à 2°C), tandis que, pour les transitions du deuxième ordre, cette plage est de l'ordre de 40 à 50 degrés centigrades.

Ces matériaux pourront être déposés en surface du papier par un procédé d'impression ou de couchage ou ils pourront être intégrés à la masse de celuici. L'intégration pourra se faire notamment sous forme de fibres, poudres, fils, bandelettes de sécurité réalisés à partir desdits matériaux ou les contenant ou leur servant de support.

Les papiers contenant ces matériaux pourront être imprimés puis plastifiés sans que le moyen de reconnaissance puisse être remis en cause. Avantageusement, le matériau magnétique est choisi parmi les matériaux suivants : FeRh, MnAs,  $\mathrm{Mn_3SbN}$ ,  $\mathrm{Mn_3SnC}$ , et  $(\mathrm{Mn_{1-x}Cr_x})_2$  Sb. Ces matériaux cités en exemple sont du type à transition du premier ordre, et sont tout particulièrement avantageux pour des applications au papier de sécurité, car on sait que leur nombre très réduit et le caractère spécifique et exceptionnel de leur propriété rend impossible l'usage en subtitution d'un matériau classique.

En ce qui concerne les matériaux du type à transition du second ordre, on peut choisir avantageusement une ferrite zinc nickel  $(Zn_{1-x}Ni_x)Fe_2O_4$  dont la température de Curie est 85°C pour x=0,10, ou encore une ferrite zinc-cobalt  $(Zn_{1-x}Co_x)Fe_2O_4$  dont la température de Curie est de 25°C pour x=0,10 et 82°C pour x=0,20, températures évidemment compatibles avec la tenue du papier.

## Exemples d'application :

5

l) Citons à titre d'exemple, l'utilisation20 d'un alliage de composition voisine de Fe Rh.

Ce matériau est antiferromagnétique à la température ambiante et devient ferromagnétique audessus de 52°C.

Ce matériau émis sous forme de poudre dont 25 les particules ont une taille de l'ordre du micron, est dispersé dans un vernis à raison de 10 g de produit pour 100 grammes de vernis.

Le vernis est déposé sur un film de polyester (de 20 microns d'épaisseur) par un procédé d'impression héliographique, la quantité de vernis déposée est de l'ordre de 5 à 10 grammes par m2.

Le film de polyester est ensuite découpé en bandelettes de 0,6 mm de large.

Ces bandelettes sont incorporées au papier 35 au moment de sa fabrication.

2) Une application semblable peut être réalisée à partir de matériaux à transition du premier ordre, tels que  ${\rm SbMn_3N}$  dont la température de transition ferro-paramagnétique est de  $88\,^{\circ}{\rm C}$ , ou  ${\rm SnMn_3S}$  dont la température de transition est de  $17\,^{\circ}{\rm C}$ .

## REVENDICATIONS

- 1. Moyen de marquage et de reconnaissance, du type comportant, porté par un support, un matériau magnétique, caractérisé en ce que ce matériau magnétique présente une température de transition thermomagnétique située dans le domaine de température que peut supporter sans dommage le support, moyennant quoi, on peut reconnaître la présence dudit matériau sur le support par un test non destructif consistant à chauffer le support à la température de transition pour observer l'effet de cette température sur une aimantation du matériau magnétique.
- 2. Moyen selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau magnétique comprend au moins un composé ferromagnétique.

10

20

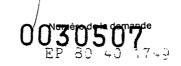
- Moyen selon la revendication 2, caractérisé en ce que le matériau magnétique est choisi parmi les matériaux suivants :  $(Zn_{1-x}Ni_x)Fe_2O_4$  avec x = 0,10;  $(Zn_{1-x}Co_x)Fe_2O_4$  avec x = 0,10 ou x = 0,20.
  - 4. Moyen selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le matériau magnétique comprend au moins un composé présentant une transition thermoma-
  - 5. Moyen selon l'une des revendications l à 4, caractérisé en ce que le matériau magnétique est choisi
- parmi les matériaux suivants : FeRh, MnAs, Mn<sub>3</sub>SbN, Mn<sub>3</sub>SnC, et  $(Mn_{1-x}Cr_x)_2$ Sb.

gnétique de premier ordre.

6. Papier de sécurité faisant application du moyen selon l'une des revendications l à 5, caractérisé en ce que le matériau magnétique est déposé en surface du 30 du papier, constituant le support, par un procédé d'impression ou de couchage, ou bien il est intégré audit papier, notamment sous forme de fibres, poudres, fils, bandelettes de sécurité réalisés à partir desdits matériaux, ou les contenant ou leur servant de support.



## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE



	DOCUMENTS CONSID	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. <sup>3</sup> )		
Catégorie	Citation du document avec indic pertinentes	cation, en cas de besoin, des parties	Revendica- tion concernée	
D,X	volume Mag-11, 1975, NEW YORK (US)	ons on Magnetics, no. 5, septembre et al. "Magnetics 1576-1581	1,3	D 21 H 5/10 G 07 D 7/00
	colonne de alinéa; pag gauche, de ne de droit alinéas; pa	colonne de gauche e droite, premier ge 1578, colonne de ernier alinéa, colon ce, deux premiers age 1580, colonne de	-	*
	gauche, tro	oisième alinéa *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.3)
		THE DIS SEC SEC SEC SEC SEC SEC		D 21 H 5/10 G 06 K 1/12 G 07 D 7/00
				CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
				X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention
				E: demande faisant interférence     D: document cité dans     la demande     L: document cité pour d'autres     raisons
X	Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			&: membre de la même famille, document correspondant
Lieu de la	recherche	Date d'achèvement de la recherche 20–02+1981	Examinat	
	La Haye 20-02-1981 NEST			1 L L