

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **85401558.3**

(51) Int. Cl.⁴: **D 21 H 5/10**
B 44 F 1/12

(22) Date de dépôt: **31.07.85**

(30) Priorité: **10.08.84 FR 8412704**
12.04.85 FR 8505574

(43) Date de publication de la demande:
19.03.86 Bulletin 86/12

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

(71) Demandeur: **ARJOMARI-PRIOUX Société anonyme dite**
3, rue du Pont de Lodi
F-75261 Paris Cedex 06(FR)

(72) Inventeur: **Camus, Michel**
Le Guillermet
F-38850 Charavines(FR)

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

(54) **Moyen, papier et document de sécurité contre la falsification par agent chimique.**

(57) Le papier contient selon l'invention un moyen d'infalsification chimique non fluorescent réagissant au couple oxydant-réducteur.

Le papier selon l'invention contient du Fer III et un produit donnant un complexe coloré avec le Fer II.

La tentative d'infalsification chimique provoque la réduction du Fer III et Fer II aussitôt suivie pour la formation du complexe coloré.

Selon l'invention l'agent complexant est de préférence le 2, 2'-bipyridyle. Un autre agent complexant est l'orthophénantroline.

Moyen, papier et document de sécurité contre la falsification par agent chimique.

La présente invention concerne un moyen de sécurité, notamment pour papier, réagissant à la falsification par agent chimique.

05

Elle concerne le domaine des papiers de sécurité utilisables en particulier pour la réalisation de pièces de paiement manuscrites et de documents officiels tels que chèques, papier monnaie, bons de Caisse d'Epargne, livrets de compte, livres d'écritures comptables, titres, papiers timbrés, actes notariés, et notamment, tous papiers de sécurité, et moyens de sécurité comparables tels que cartes de crédit, etc. pour lesquels il est indispensable de se prémunir contre toutes falsifications de l'écriture ou cachet porté sur les papiers à l'aide de réactifs chimiques permettant d'éliminer proprement les encres colorées actuellement employées pour l'écriture manuscrite ou l'impression par tampons encreurs.

10

15

Les papiers de sécurité connus peuvent, outre le filigrane et autres éléments de sécurité physiques, tels que fils, fibres, etc. contenir certains réactifs apportant une sensibilisation aux agents chimiques qui peuvent être utilisés pour falsifier les écritures en décolorant chimiquement les encres. On a par exemple, déjà proposé des papiers contenant des réactifs chimiques aux acides, aux alcalis, aux réactifs décolorants chlorés, tels que l'eau de chlore et l'eau de javel, aux crayons effaceurs d'encres (Documents ARJOMARI FR-A-2365656, FR-A-2399505, FR-A-2402739, Document Papeteries de VOIRON et des Gorges FR-A-2406027) et aux agents oxydants réducteurs utilisés dans les effaceurs type "CORECTOR" ou "SLOAN'S" (noms commerciaux).

20

25

30

Mais la protection du papier contre la falsification par oxydants réducteurs a, jusqu'à présent, fait intervenir essentiellement des produits fluorescents. Cette fluorescence est un handicap et constitue une limitation de la sécurité de ces papiers, pour lesquels la non-fluorescence est un signe de

35

reconnaissance très souvent utilisé, notamment au niveau des banques et dans le grand public. On sait en effet que les papiers, notamment pour impression-écriture, sont pratiquement toujours fluorescents, la fluorescence étant due à des adjuvants améliorant la blancheur du papier. Etant donné qu'on ne peut trouver que
05 difficilement du papier impression-écriture non fluorescent, les contrefacteurs, à moins de pouvoir détourner du papier non fluorescent, auront toute chance d'utiliser un papier fluorescent. Un papier non fluorescent constitue donc une prévention très
10 efficace de la contrefaçon et, lorsque l'on travaille sur un tel papier que l'on est parvenu à rendre non fluorescent, il est évidemment essentiel que les agents de sécurité incorporés dans le papier n'apportent pas par eux-mêmes la caractéristique de fluorescence que l'on était parvenu à éviter.

15 Dans le domaine visé par l'invention, il est donc tout à fait indispensable que l'agent de sécurité soit non fluorescent.

On connaît par le document US-A-2186810 un procédé faisant intervenir un produit non fluorescent, qui consiste à utiliser l'orthophénantroline ou le 2,2'-bipyridyle présent dans
20 le papier pour générer une trace indélébile lors de l'acte d'écriture avec des encres contenant du Fer II et/ou du Nickel et/ou du Cobalt par complexation de ces métaux. Ce procédé présente toutefois l'inconvénient de n'être efficace que pour des encres particulières et donc de ne pas sensibiliser le papier
25 contre toute tentative d'infalsification au moyen d'agents chimiques ayant un pouvoir décolorant vis-à-vis des encres utilisées.

Un but de l'invention est l'obtention d'un papier de sécurité non fluorescent réagissant non aux encres mais au couple
30 oxydant-réducteur permettant l'infalsification et qui comporte sur sa surface ou dans sa masse une composition chimique destinée à sensibiliser le papier vis-à-vis des couples oxydant-réducteur, ne modifiant pas notablement la coloration du papier et compatible avec les réactifs connus de sensibilisation aux acides, bases,
35 solvants organiques et crayons effaceurs.

On a donc cherché un agent de sécurité qui réponde
simultanément à tous les critères suivants :

- pouvoir être incorporé dans le papier au cours de la mise en oeuvre des techniques papetières classiques, de manière simple et commode,
- ne pas être fluorescent,
- ne pas colorer notablement le papier,
- ne pas augmenter de manière rédhibitoire le coût du papier,
- être suffisamment retenu dans la feuille lors de la formation de la feuille et pendant le passage de celle-ci sur machine à papier,
- réagir au couple oxydant-réducteur,
- avec une sensibilité suffisamment élevée pour satisfaire aux tests sévères existant en la matière.

La complexité d'une telle recherche apparaîtra si l'on considère qu'une expérimentation portant sur les familles connues pour leurs propriétés chromogènes dans les conditions sévères du test cité plus loin à l'exemple 1 n'a pas donné de résultats satisfaisants. Ainsi les moyens suivants se sont cependant révélés être inutilisables en pratique :

- a) réduction d'un iodate pour former un iodure coloré :
 - ce système fait intervenir des métaux dangereux, par exemple le mercure,
 - problème de stabilité de l'iodate.

- b) oxydation d'un sel de plomb pour donner un oxyde de plomb rouge :
 - ce système fait intervenir également le plomb qui est toxique par accumulation (problème de rejet industriel).

- c) réduction de dérivé azoxy conduisant à des produits azo colorés :
 - des molécules correspondant à ce système et spécialement synthétisées par la Demanderesse n'ont pas donné les réactions attendues.

La Demanderesse, au terme d'essais intensifs et prolongés, a finalement retenu que le but de l'invention pouvait être atteint par un moyen comprenant un agent sensibilisateur

donnant un complexe coloré avec le Fer II, et par le fait que le papier contient, en surface ou en masse, du Fer III susceptible d'être réduit en Fer II par l'agent chimique réducteur de falsification, et un moyen empêchant la réduction du Fer III en Fer II par les autres constituants du papier.

Le choix de l'agent sensibilisateur se fait en fonction du pouvoir colorant du produit initial et de sa réactivité vis-à-vis du couple oxydant-réducteur.

Ces agents sensibilisateurs sont soit incolores, soit légèrement colorés dans les conditions de réalisation du papier et ne font pas perdre sensiblement à celui-ci ses qualités de blancheur à leur dose d'application.

D'autre part, si ces complexants forment des complexes avec le Fer III présent dans le papier, ces complexes sont soit incolores, soit légèrement colorés dans les conditions de réalisation du papier et ne font pas perdre sensiblement à celui-ci ses qualités de blancheur à leur dose d'application.

Enfin, une fois le Fer III réduit en Fer II, ces agents sensibilisateurs doivent former un complexe coloré avec le Fer II.

L'Homme du métier sait sélectionner les composés utilisables sans difficulté au moyen des renseignements et des critères fournis ci-dessus.

Pour obtenir un papier non fluorescent blanc ou pratiquement blanc selon l'invention, offrant une réaction au couple oxydant-réducteur, le dérivé sensibilisateur peut-être notamment le 2,2'-bipyridyle qui forme un complexe rouge avec le Fer II.

Un autre composé sensibilisateur est l'orthophénantroline qui présente cependant l'inconvénient d'un coût élevé.

Le rôle du moyen empêchant la réduction du Fer III en Fer II par les autres constituants du papier sera mieux compris à l'aide des explications suivantes.

La Demanderesse a constaté durant ses essais sur des papiers collés à l'amidon et comportant des composés chimiques tels que le Fer III et le 2,2'-bipyridyle ou l'orthophénantroline une

coloration progressive dans le temps en l'absence de toute tentative d'infalsification chimique.

Des essais sur des feuilles exemptes de collage à l'amidon ont permis d'obtenir des papiers de sécurité stables dans le temps.

L'amidon apporté au papier lors du traitement secondaire de la feuille au moyen notamment d'un presse-encolleuse est à l'origine de cette coloration progressive dans le temps.

Cette coloration est essentiellement due au pouvoir réducteur de l'amidon qui transforme le Fer III en Fer II et favorise ainsi la formation du complexe coloré entre le Fer II et l'agent complexant.

C'est pourquoi la présente invention propose deux modes de réalisation de papiers d'infalsification stables dans le temps, réalisés dans les conditions de collage suivantes :

A- Collage classique du papier de sécurité à l'aide d'un agent de collage papetier non réducteur du Fer III, tel que notamment l'alcool polyvinylique (PVA), constituant lui-même ledit moyen empêchant la réduction du Fer III en Fer II, ou

B- Collage classique du papier à l'aide d'un agent de collage papetier, réducteur du Fer III tel que l'amidon, cet agent de collage devant être associé à un oxydant plus fort que le Fer III qui constitue ledit moyen.

Ainsi, lorsque l'agent de collage papetier est un agent réducteur du Fer III tel que l'amidon, une caractéristique essentielle de l'invention est l'incorporation dans le bain d'imprégnation d'un oxydant plus fort que le Fer III. Cet oxydant sert de réserve oxydante vis-à-vis de l'amidon introduit dans le papier.

Cet oxydant doit être stable dans les conditions de réalisation du papier, en particulier être stable dans l'eau et ne doit pas colorer le papier.

Certains oxydants sont à éviter notamment :

- les iodates qui oxydés par l'air donnent des iodures colorés,
- les chlorates pour les risques d'explosions encourus lors de la

fabrication,

- les borates pour leurs coûts.

L'Homme du métier saura :

- sélectionner les oxydants adaptés au moyen des critères fournis
05 ci-dessus et des tables de potentiels électrochimiques disponibles
dans la littérature scientifique,
- déterminer la quantité d'oxydant nécessaire pour bloquer les
réactions parasites et constituer une réserve oxydante.

Le papier comportant un tel moyen de sécurité selon
10 l'invention présente une bonne blancheur. Si on tente d'éliminer
les écritures à l'encre sur ce papier à l'aide d'effaceur du type
"CORRECTOR", mélange de bisulfite ou analogues, on fait apparaître
à leur place une trace colorée trahissant la falsification.

Quel que soit le type de collage choisi (A ou B), ce
15 papier peut avoir une composition fibreuse quelconque, purement
cellulosique, en partie synthétique, à partir de fibres
synthétiques ou films synthétiques couchés, plus brièvement ci-
après "papier", à laquelle on peut ajouter les adjuvants classiques
de papeterie à savoir : charges minérales, agents de résistance
20 divers, liants, résines, colorants de nuancage, produits de
collage neutre, acide ou basique, sulfate d'alumine pour collage
acide ou réglage du pH, etc.

Au mélange précédent, on peut aussi ajouter des réactifs
sensibilisateurs analogues à ceux déjà utilisés actuellement dans
25 les papiers de sécurités ; par exemple, des produits assurant une
modification de l'aspect du papier par contact de celui-ci avec
des acides, des bases, des crayons effaceurs, des solvants
organiques ou certains oxydants tels que l'eau de javel
(hypochlorite de sodium).

30 L'introduction des réactifs selon l'invention peut
s'effectuer essentiellement de trois façons différentes :
- dans la masse du papier cellulosique ou du papier en partie ou
totalement synthétique,
- par imprégnation, au moyen d'une presse encolleuse ou hors
35 machine de papiers cellulosiques, ou en partie ou totalement

synthétiques,

- par couchage de tous les types de papiers, l'additif selon l'invention étant alors contenu dans la ou les couche(s) de couchage.

05 Les quantités de réactifs à utiliser selon l'invention seront calculées pour des raisons de coûts en fonction des quantités nécessaires d'agent complexant que l'on s'efforcera de faire réagir en totalité.

10 Les quantités d'agents selon l'invention (en % en poids) sont :

- Quantité pour observation d'une coloration qui commence à être visible à l'oeil : 0,015% en poids sec de 2,2'-bipyridyle par rapport au poids de papier associé à au moins sa quantité stoechiométrique de Fer III.
- 15 - Quantité maximale : fixée par les surcoûts envisagés ou les modifications de caractéristiques du papier, de manière connue pour l'Homme de métier.

Industriellement, on introduit couramment 0,045% en poids sec de 2,2'-bipyridyle par rapport au poids du papier.

20 Les réactifs 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 ou de liants, soit à l'état précipité micro-dispersé ou pigmentaire.

25 Ces papiers peuvent également contenir dans leur masse, à l'état pigmentaire dispersé, des colorants insolubles dans l'eau mais organosolubles, de façon à préserver les écritures ou mentions 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
30 destinés à en assurer la reconnaissance.

Ainsi, l'invention permet-elle de fabriquer un papier blanc, non fluorescent, sensible au couple oxydant-réducteur, lequel développe en présence d'une tentative de falsification chimique des colorations décelables à l'oeil nu sur ce papier. La
35 présence de ces compositions n'entraîne aucune modification

notable d'aspect ni de réactivité des papiers déjà sensibilisés par les techniques connues.

Le papier qui fait l'objet de la présente invention peut être imprimé par l'une quelconque des méthodes d'impression et est utilisable comme support d'écriture manuscrite lorsqu'on désire une permanence des mentions portées et une découverte d'éventuelles tentatives de falsification de ces écritures. Il est particulièrement intéressant de l'appliquer à la réalisation de pièces de paiement manuscrites non fluorescentes telles que chèques, bons de caisse, livrets de compte d'épargne, d'actes officiels, etc.

Bien que la plupart des papiers de sécurité utilisés soient blancs, sans s'écarter de l'objet de la présente demande, on peut envisager d'incorporer ce moyen d'infalsification dans un papier de sécurité non plus blanc mais de couleur. Les produits de départ ne devront pas avoir une coloration qui altérerait de façon sensible la couleur de papier. Le complexe de Fer II devra avoir une couleur de préférence différente ou au moins plus contrastée que celle du support.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en diminuer la portée.

EXEMPLE 1 :

Un support papier contenant en masse du chlorure ferrique à raison de 0,015 % en poids par rapport au poids de papier est imprégné dans un bain contenant un amidon oxydé, du persulfate de sodium à raison de 0,35% en poids et du 2,2'-bipyridyle à raison de 0,15% en poids de façon à déposer, par reprise humide de 30%, 0,045% en poids de ce réactif par rapport au poids de papier. On obtient ainsi un papier réagissant au "CORRECTOR" pour encre, ainsi que au couple oxydant-réducteur appliqué dans les conditions suivantes (test extrêmement sévère dans la profession considérée) :

- Immersion 15 secondes du papier dans une solution à 50g/l de permanganate de potassium.
- égouttage 1min du papier,

- immersion du papier dans une solution à 10-15g/l de bisulfite de sodium le temps nécessaire à la décoloration du permanganate,
- séchage à l'air libre.

05 La coloration obtenue est une coloration rose tranchant visiblement avec la teinte du papier de départ.

Le papier obtenu a également l'avantage de réagir aux réducteurs seuls, tels que le bisulfite en solution aqueuse à raison de 10-15g/l en donnant une réaction rose.

EXEMPLE 2 :

10 En procédant comme indiqué à l'exemple 1 et en recyclant dans la masse de 5 à 10% de cassés de productions précédentes.

La blancheur et la réactivité du produit final ne sont pas affectées.

EXEMPLE 3 :

15 Un support contenant en masse un colorant organosoluble, du chlorure ferrique à raison de 0,015% en poids, est imprégné dans un bain acide contenant un amidon oxydé, du paranitrophénol, du persulfate de sodium à raison de 0,35% en poids, et du 2,2'-bipyridyle à raison de 0,15% en poids de façon à avoir 30% de
20 reprise humide.

Le papier réagit au test de l'exemple 1 en prenant une teinte rose, ainsi qu'aux bases, crayons effaceurs et solvants organiques.

EXEMPLE 4 :

25 Un support papier contenant en masse du chlorure ferrique à raison de 0,015% est imprégné dans un bain contenant du PVA et du 2,2'-bipyridyle à raison de 0,15% en poids de façon à déposer par reprise humide de 30%, 0,045% de ce réactif par rapport au poids du papier.

30 On obtient ainsi un papier réagissant au "CORECTOR" pour encre ainsi qu'au couple oxydant-réducteur appliqué dans les conditions du test décrit à l'exemple 1.

EXEMPLE 5 :

35 En procédant comme indiqué à l'exemple 4, et en recyclant dans la masse de 5 à 10% de cassés de productions

précédentes.

La blancheur et la réactivité finales du produit final ne sont pas affectées.

EXEMPLE 6 :

- 05 Un support contenant en masse un colorant organosoluble,
du chlorure ferrique à raison de 0,015% en poids par rapport au
poids de papier, est imprégné d'un bain acide contenant du PVA,
du paranitrophénol, du 2,2'-bipyridyle à raison de 0,15% en poids
et du sulfate de manganèse de façon à obtenir 30% de reprise
10 humide.

Le papier réagit au test de l'exemple 1 en prenant une teinte rose, ainsi qu'aux bases, crayons effaceurs et solvants organiques.

REVENDEICATIONS

1. Moyen de sécurité non fluorescent contre la falsification chimique par un agent chimique réducteur, de pièces établies sur papier, telles que chèques, papier monnaie, titres ou analogues, ce moyen étant du type comprenant un agent sensibilisateur donnant un complexe coloré avec le Fer II, caractérisé en ce que le papier contient, en surface ou en masse, du Fer III susceptible d'être réduit en Fer II par ledit agent chimique réducteur et un moyen empêchant la réduction du Fer III en Fer II par les autres constituants du papier.

2. Moyen de sécurité selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent sensibilisateur est le 2,2'-bipyridyle.

3. Moyen de sécurité selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent sensibilisateur est l'orthophénantroline.

4. Moyen de sécurité selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le papier est collé avec un agent de collage réducteur du Fer III et contient un oxydant plus fort que le Fer III qui constitue ledit moyen empêchant la réduction du Fer III en Fer II.

5. Moyen de sécurité selon la revendiction 4, caractérisé en ce que l'agent de collage réducteur du Fer III est l'amidon.

6. Moyen de sécurité selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que l'oxydant plus fort que le Fer III est le persulfate de sodium.

7. Moyen de sécurité selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le papier est collé avec un agent de collage non réducteur du Fer III constituant ledit moyen empêchant la réduction du Fer III en Fer II par les autres constituants du papier.

8. Moyen de sécurité selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'agent de collage non réducteur du Fer III est le PVA.

9. Papier de sécurité contre les falsifications par agents chimiques caractérisé en ce qu'il contient au moins un moyen de sécurité selon l'une des revendications 1 à 8.

05 10. Papier selon la revendication 9, caractérisé en ce que sa composition fibreuse est purement cellulosique ou en partie cellulosique ou totalement synthétique y compris les films synthétiques couchés.

10 11. Documents de sécurité tels que chèques, papier monnaie, titres, cartes de crédit et autres pièces analogues contre la falsification par agents chimiques caractérisés en ce qu'ils comprennent au moins un papier de sécurité selon la revendication 9 ou 10.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0174885
Numero de la demande

EP 85 40 1558

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
D, A	US-A-2 186 810 (F.L. SIMONS), * Page 2, colonne de gauche, ligne 21 - page 3, colonne de gauche, ligne 43 *	1-3, 9-11	D 21 H 5/10 B 44 F 1/12
A	US-A-2 379 443 (M.S. KANTROWITZ et al.) * En entier *	1, 9-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			B 44 F D 21 H
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 01-11-1985	Examineur NESTBY K.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	