

12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: 85420214.0

51 Int. Cl.⁴: **D 21 H 5/10**
B 41 M 3/14

22 Date de dépôt: 02.12.85

30 Priorité: 05.12.84 FR 8418791

43 Date de publication de la demande:
11.06.86 Bulletin 86/24

84 Etats contractants désignés:
AT CH DE GB IT LI NL SE

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

72 Inventeur: **Riou, Claude**
15, chemin de Montpellaz
F-74290 Veyrier Du Lac(FR)

72 Inventeur: **Raux, Louis**
11, rue du Mont Veyrier Cran Gevrier
F-74000 Annecy(FR)

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

54 **Support impression-écriture infalsifiable.**

57 - Fixation des encres de stylo à bille dites effaçables par gommage ou grattage.

- L'invention est caractérisée en ce qu'elle comprend un substrat associé, au moins en surface, à des produits minéraux ou organiques ayant un pouvoir absorbant équivalent à une prise d'huile au moins égale à 150 g pour cent grammes de produit, prise d'huile mesurée selon la méthode NF T 30 022 (ou ISO 787/5:1980).

- Application aux supports devant présenter un caractère d'infalsifiabilité.

"Support impression-écriture infalsifiable" :

La présente invention est relative au problème posé par le risque de falsification attaché à l'utilisation d'un stylo à bille à encre effaçable par gommage ou grattage.

On sait que les encres de stylos à bille sont, principalement, composées à base de pigments minéraux ayant des propriétés de stabilité et d'inattaquabilité remarquables. Cependant, ces encres ont l'inconvénient de ne pas se prêter facilement à des corrections, à moins d'utiliser des moyens techniques agressifs qui laissent subsister une trace ou marque indélébile sur le support écrit.

En vue de remédier à cet inconvénient, il a été proposé une encre de stylo à bille, par exemple du type de celle décrite dans le brevet US 4 097 290. Selon cet enseignement, l'encre peut être considérée comme incluant, dans sa composition, un premier type de solvant rapide servant à accrocher immédiatement les pigments colorés sur le support, de manière à établir une fixation matérielle sur le support. L'encre contient, également, un second solvant pouvant être qualifié de lent et dont l'évaporation conduit à la liaison intime entre les liants des pigments colorés et la couche superficielle du support. Tant que le second solvant n'est pas complètement évaporé, les pigments colorés peuvent être effacés par frottement, tel que grattage ou, plus particulièrement, gommage.

Ainsi, l'utilisation d'un stylobille chargé d'une encre du type ci-dessus permet des corrections successives pendant un laps de temps donné et facilite, par exemple, l'exécution de documents ou d'imprimés de caractère courant.

On conçoit, cependant, que l'utilisation d'un tel stylobille pour remplir des documents de sûreté, des documents de valeur à caractère fiduciaire ou scripturaire rend possible une falsification de tels documents pendant toute la durée de fixation

définitive des pigments colorés, laquelle est essentiellement variable en raison des conditions d'utilisation, de la nature du support, de la température ambiante, du degré hygrométrique, etc ...

5 Un tel risque est d'autant plus important qu'il est pratiquement impossible de contrôler, dans chaque cas pouvant se présenter, la nature du stylo à bille utilisé pour remplir un document de sûreté.

10 Face à un tel risque, il s'est donc avéré nécessaire de proposer, pour l'exécution de tels documents de valeur, des supports interdisant toute possibilité de falsification des marques imprimées ou écrites au moyen de stylobilles utilisant une encre du type de celle décrite dans le brevet US 4 097 290 ou d'un type voisin, mais conduisant au même résultat.

15 La demande allemande publiée avant examen 29 51 486 propose, dans ce sens, l'incorporation dans la masse constitutive du support impression-écriture, de colorants micro-encapsulés et d'un silicate acide accepteur de colorants. Sous la pression engendrée par la pointe d'un stylobille utilisé pour écrire sur un tel support, les capsules sont crevées et libèrent le colorant qui réagit
20 avec le silicate acide pour former une trace dans la masse du support.

Ainsi, toute tentative de falsification, pour éliminer la trace de l'encre propre au stylobille, laisse apparaître la marque interne au papier qui représente, alors, la trace matérielle
25 d'une tentative de falsification. Si une telle tentative est conduite au moyen d'une gomme appuyée fortement sur le support, la pression localement exercée développe, sur toute la surface concernée, une marque accroissant encore la preuve de tentative de falsification.

30 Un tel papier ne convient pas, en réalité, pratiquement à l'objectif recherché, car toute manipulation, pression ou choc supporté par le papier au cours de l'utilisation, de la manutention ou du stockage, conduit à la formation de marques qui peuvent être rédhitoires pour l'utilisation ultérieure.

35 En outre, un tel papier ne peut pas être utilisé dans le

cas de supports impression-écriture reliés et superposés car la pression exercée sur le papier de dessus est transmise à l'un au moins des exemplaires sous-jacents sur lesquels apparaissent les mêmes traces que les marques portées sur le premier papier.

5 En outre, la fabrication d'un tel support est relative-
ment onéreuse, en raison de la nécessité de réaliser la micro-encap-
sulation du colorant et de mettre en oeuvre des moyens de fabrication
particulièrement délicats pour éviter que l'incorporation dans la
masse ne fasse apparaître des marques indélébiles rédhibitoires sur
10 le support définitivement réalisé.

La demande de brevet européenne 0 029 714 propose de faire intervenir, par couchage sur un support impression-écriture, un film de produits adsorbants, accepteurs d'électrons, tels qu'un gel de silice ou un kaolin réactif.

15 On peut penser qu'il est donc nécessaire, pour qu'une
tentative de falsification apparaisse, d'utiliser une encre ayant
une affinité avec le produit adsorbant, de manière à fournir des
électrons capables de réagir avec un tel produit. Une telle exi-
gence ne peut être portée au compte de toutes les encres utilisées,
20 de sorte que la garantie d'absence de falsification ne peut être
procurée.

On peut penser, également, qu'une liaison d'adsorption est fragile, au sens physique du terme, et que, dans certaines cir-
constances, un gommage peut, éventuellement, être mené à bien.

25 Une telle proposition ne répond donc pas positivement
au problème posé.

La demande de brevet français 80-11 124 (2 483 480) concerne un papier de sécurité comprenant en surface des micro-cap-
sules contenant un solvant de l'encre du type de celle enseignée par
30 le brevet américain 4 097 290. Les micro-capsules, crevées lors de
l'application d'une pression par la pointe du stylobille, libèrent
le solvant qu'elles contiennent, lequel dilue, en partie au moins,
l'encre du stylo et entraîne les pigments inorganiques dans la cou-
che superficielle.

35 Toute tentative de falsification visant à effacer une

5 trace colorée par un tel papier ne peut être menée à bien qu'en détruisant la couche superficielle dans laquelle les pigments dilués ont été entraînés. Une telle destruction physique du support ne peut être dissimulée et apporte donc la preuve d'une tentative de falsification.

Une telle proposition peut être considérée comme apportant une solution théorique au problème réel posé.

10 Cependant, en pratique, un papier ou support impression-écriture, réalisé selon cette technique, est d'un coût relativement élevé, compte tenu de la nécessité de procéder à la micro-encapsulation du solvant responsable de la dilution ultérieure de l'encre.

15 En outre, il faut considérer que toute pression appliquée au support impression-écriture, lors de la manipulation, du stockage, de la fabrication, etc ..., conduit aussi à la rupture des micro-capsules qui libèrent le solvant en l'absence d'encre, puisque dans ces phases préalables à l'utilisation, de tels documents n'ont pas été impressionnés ou écrits.

20 Ainsi, lors de l'écriture ou de l'impression ultérieure, il peut se produire que la marque colorée soit apposée sur une zone ou surface dont les micro-capsules ont déjà été crevées. Dans un tel cas, la fonction de ces micro-capsules ne peut plus intervenir, puisque le solvant est déjà dilué ou évaporé.

Une tentative de falsification sur ces zones ou surfaces pourrait alors être menée à bien.

25 Le brevet français 81-18 794 (2 491 968) propose un papier de sécurité associé en masse ou en surface à des micro-capsules contenant un solvant pour solubiliser le colorant ayant servi à l'inscription.

30 Outre les mêmes inconvénients que ceux devant être portés au compte de la demande française 80-11 824 (2 483 480), il faut noter qu'une telle proposition n'apparaît pas compatible avec des encres contenant des pigments minéraux.

35 La présente invention vise à apporter une solution au problème ainsi posé par l'existence d'encres et de stylobilles du type de celui décrit dans le brevet US 4 097 290, en proposant un

support supprimant toute possibilité de gommage de l'encre immédiatement après son dépôt.

5 Un autre objet de l'invention est de proposer un nouveau support pouvant être produit à un prix très intéressant et ne présentant aucun risque de détérioration partielle de sa fonction, au cours des phases de fabrication, manipulation, stockage, massicotage, enliassage, etc ...

10 Un autre objet encore de l'invention est de fournir un support impression-écriture pouvant être constitué en liasses superposées, sans risque de reproductions successives sur les supports inférieurs ou sous-jacents des informations imprimées ou écrites sur le premier support accessible.

15 Un objet encore de l'invention est de proposer un nouveau support permettant de combiner les effets de l'objet de l'invention avec d'autres traitements connus, pour conférer des caractéristiques d'infalsifiabilité complémentaires, telles que l'apparition de réactions colorées par l'intermédiaire de solvants ou de réactifs chimiques ou effaceurs du commerce.

20 Pour atteindre les buts ci-dessus, l'objet de l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend un substrat associé, au moins en surface, à des produits minéraux ou organiques ayant un pouvoir absorbant équivalent à une prise d'huile au moins égale à 150 g pour cent grammes de produit, prise d'huile mesurée selon la méthode NF T 30 022 (ou ISO 787/5/1980).

25 Diverses autres caractéristiques ressortent de la description détaillée qui suit.

30 L'objet de l'invention est basé sur l'utilisation des propriétés absorbantes remarquables de certains produits minéraux ou organiques et, plus particulièrement, ceux caractérisés par un pouvoir absorbant équivalent à une prise d'huile au moins égale à 150 g pour cent grammes de produit, prise d'huile mesurée ou évaluée selon la méthode NF T 30 022 (ou ISO 787/5/1980).

35 La porosité de surface, tout-à-fait particulière et remarquable des particules de ces produits absorbants, conduit, lorsqu'un support comporte de tels produits surfacés, couchés ou

introduits dans la masse, à une absorption au moins partielle et instantanée de tout ou partie des colorants. Cette absorption est très nettement supérieure à l'absorption normale d'un support impression-écriture surfacé ou couché par les produits habituels entrant dans la composition de tels supports, tels que cellulose, 5 colle, charge, amidon, latex, kaolin, carbonate de calcium, etc ...

Avantageusement, selon l'invention, les produits absorbants sont aussi choisis parmi ceux caractérisés par une surface spécifique très élevée supérieure à $20 \text{ m}^2/\text{g}$, mesurée selon la méthode BET (BRUNAUER, EMMETT et TELLER, J. AM. CHEM SOC. 60, 309 10 (1938)).

Des produits absorbants, répondant à ces deux caractéristiques peuvent être utilisés en étant incorporés dans la masse ou enduits par couchage en surface du support. A cet égard, tous 15 les supports habituellement utilisables en impression-écriture peuvent être associés au produit absorbant selon l'invention, c'est-à-dire les films en matière plastique et les nappes de fibres d'origine plus ou moins cellulosique obtenues par voie papetière ou par tout autre procédé.

Un support selon l'invention présente un caractère inerte et insensible aux agents extérieurs, ainsi qu'aux modifications 20 thermiques ou climatiques. En outre, un tel support est insensible aux contraintes de pression pouvant être appliquées lors de la fabrication, du stockage, de la manipulation, du massicotage, de l'en- 25 liassage, etc ... au cours desquels il ne subit aucune destruction de capacités qu'il recèle.

Un autre avantage de l'invention réside dans le fait qu'un tel support peut être traité par incorporation, dans la masse ou en surface, à un coût faible, étant donné que le traitement d'un 30 tel support peut être mené à bien par les techniques habituelles de fabrication et/ou de surfaçage-couchage.

De préférence, selon l'invention, on utilise, en tant que produits à caractéristiques remarquables d'absorption. - des silices précipitées, par exemple celles dénommées "FK 320 DS" 35 vendues par la Société DEGUSSA ou celles dénommées "Tixosil 375,

- Tixosil 333" vendues par la Société RHONE-POULENC,
- des silicates d'aluminium, par exemple, ceux vendus sous le nom de "Pasilex" par la Société DEGUSSA,
 - des silico-aluminates de sodium, par exemple ceux vendus par la Société RHONE POULENC sous le nom de "Zéolex",
 - des pigments organiques d'urée-formaldéhyde, par exemple ceux vendus sous le nom de "Pergopak M 2" par la Société CIBA-GEIGY.

Ces produits peuvent être introduits dans la masse lors de la préparation de la matière constitutive du film en matière synthétique ou de la pâte à papier, comme cela est habituellement pratiqué dans ce domaine pour ce qui concerne les charges minérales introduites dans la pâte. La proportion peut alors être comprise entre 5 et 20 % en poids restant dans le support. Ces produits peuvent, aussi, être déposés par surfaçage ou couchage sur l'une des faces d'un substrat, tel qu'un film de matière plastique ou une feuille de papier, à raison de 1 à 10 g/m². Ce dépôt peut intervenir au cours de la fabrication du substrat ou par une opération propre, hors fabrication, par les moyens habituellement utilisés pour réaliser un surfaçage ou un couchage d'un substrat.

Dans le cas de dépôt en surface, le ou les produits à grand pouvoir d'absorption entrent, pour la partie essentielle, dans la composition de l'enduction, en étant associés aux liants habituels, tels que féculs, amidons et leurs dérivés ou les autres liants utilisés et connus dans la technique pour procéder au couchage ou au surfaçage. Dans ce sens, il peut être prévu, également, d'associer aux produits à pouvoir absorbant une ou des charges additionnelles habituellement utilisées, par exemple en papeterie, pour améliorer les conditions de dépôt, la cohésion, la finesse, la couleur, etc ...

Il doit être considéré que les deux procédés ci-dessus peuvent aussi être mis en oeuvre simultanément, en prévoyant, par exemple, de réaliser, lors de la fabrication, un substrat associé à des produits à pouvoir absorbant incorporés en masse et déposés sur l'une des faces.

L'absorption conférée par les produits selon l'invention

rend impossible, sauf altération profonde du support rendant alors évidente une tentative de falsification, un effaçage par gommage de l'encre déposée sur un tel support. Ainsi, même en présence d'une encre comportant un premier solvant, dit de simple accrochage, et
5 un second solvant lent dont l'évaporation ultérieure permet alors seulement d'obtenir une liaison intime, les produits selon l'invention s'opposent à tout gommage instantanément après le marquage d'un tel support.

On donne ci-après quelques exemples de mise en oeuvre
10 de l'objet de l'invention pour un substrat constitué par un papier et destiné à représenter un support impression-écriture infalsifiable.

Exemple 1 : Traitement dans la masse :

15

On incorpore à la pâte à papier, avant son passage sur machine, un produit minéral à grand pouvoir absorbant, tel qu'un silicate d'aluminium précipité, par exemple celui dénommé dans le commerce "Pasilex" commercialisé par la Société DEGUSSA, à un taux de 15 %
20 restant dans le papier après fabrication. Le produit "Pasilex" est choisi dans la gamme ayant un pouvoir absorbant équivalent à une prise d'huile de 160 g pour 100 g de produit et offrant une surface spécifique de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ calculée selon la méthode BET (BRUNAUER, EMMETT et TELLER, J. AM. CHEM. SOC., 60, 309 (1938)).

25

Exemple 2 : Traitement en surface :

On produit une sauce de surfaçage comportant :

- 30 - un liant, tel qu'un amidon oxydé ou une fécule enzymée, à raison de huit parties en poids,
- un produit minéral à grand pouvoir absorbant, tel que de la silice "FK 320 DS" à raison de huit parties en poids et possédant un pouvoir absorbant équivalent à une prise d'huile de 230 g/100 g et une surface spécifique $170 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET),
- 35 - de l'eau à raison de quatre vingt quatre parties en poids.

Cette sauce est appliquée par une presse encolleuse, sur machine à papier, sur la surface d'une feuille de papier support de 93 g/m², de façon à déposer de 2 à 5 g de matière sèche de la sauce par mètre carré.

5

Exemple 3 : Traitement en surface :

On produit une sauce de surfacage comportant :

- 10 - un produit à grand pouvoir absorbant de nature minérale, tel que de la silice "Tixosil 375", à raison de huit parties en poids et possédant un pouvoir absorbant équivalent à une prise d'huile de 310 g/100 g et une surface spécifique 180 m²/g (BET),
- une charge additionnelle constituée par un talc 005, commercialisé par la Société TALC LUZENAC, à raison de huit parties en poids,
- 15 - un liant tel que le "Rhodoviol 30/5" commercialisé par la Société RHONE-POULENC, à raison de trois parties en poids,
- de l'eau à raison de quatre vingt une parties en poids.

Cette sauce est appliquée en couchage conventionnel, par exemple au moyen d'une coucheuse à lame traînante, de façon à déposer de 1 à 20 5 g de matière sèche par mètre carré de surface.

Les exemples 2 et 3 ci-dessus peuvent être mis en oeuvre pour un substrat constitué, par exemple, par un film opaque en polypropylène orienté, par exemple dans le cas d'application aux cartes de crédit, aux cartes d'identité. 25

Le support impression-écriture ainsi obtenu possède des caractéristiques normales d'imprimabilité et interdit toute tentative de falsification par frottement, notamment par gommage, d'une marque effectuée avec un stylobille du type de celui du brevet américain 4 097 280 ou d'un type voisin, mais conduisant au même résultat, et comportant une encre, dite gommable pendant un certain temps correspondant, par exemple, à la durée d'évaporation d'un solvant lent. 30

Un tel support impression-écriture peut aussi comporter un traitement d'infalsifiabilité à partir de composés chimiques 36

donnant des réactions colorées avec des solvants, des acides, des bases, des oxydants, des réducteurs, etc ...

L'objet de l'invention trouve une application particulièrement intéressante dans le domaine des papiers de sûreté ou des documents de valeurs, tels que les chèques, les effets de commerce, 5 ainsi que les documents supports ou autres moyens d'identification à caractère personnel, tels que les cartes de crédit, les cartes d'abonnement de péage, les cartes d'identité, etc ...

L'invention n'est pas limitée aux exemples décrits, car 10 diverses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDEICATIONS :

- 1 - Support impression-écriture ayant un caractère de fixation immédiate des encres de stylo à bille dites effaçables par gommage ou grattage,
- 5 caractérisé en ce qu'il comprend un substrat associé, au moins en surface, à des produits minéraux ou organiques ayant un pouvoir absorbant équivalent à une prise d'huile au moins égale à 150 g pour cent grammes de produits, prise d'huile mesurée selon la méthode NF T 30 022 (ou ISO 787/5/1980).
- 10 2 - Support selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est associé à des produits minéraux ou organiques ayant en plus une surface spécifique supérieure à $20 \text{ m}^2/\text{g}$, mesurée selon la méthode BET (BRUNAUER, EMMETT et TELLER, J. AM. CHEM. SOC. 60, 309 (1938)).
- 15 3 - Support selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les produits sont incorporés dans la masse du substrat.
- 4 - Support selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les produits sont apportés par couchage ou surfaçage.
- 5 - Support selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le substrat est en papier.
- 20 6 - Support selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le substrat est un film de matière plastique.
- 7 - Support selon la revendication 3, caractérisé en ce que les produits minéraux ou organiques sont incorporés à raison de
- 25 15 % en poids restant dans la masse du support.
- 8 - Support selon la revendication 4, caractérisé en ce que les produits minéraux ou organiques sont déposés sur le support à raison de 1 à 5 g de matière sèche par mètre carré de support.



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	EP-A-0 029 714 (THE WIGGINS TEAPE GROUP) * En entier *	1, 4, 5, 8	D 21 H 5/10 B 41 M 3/14
A	GB-A-2 122 545 (COATED PAPERS) * Revendications 1, 2, 7-10 *	1, 2, 4, 5	
A	US-A-4 260 454 (S.K. WASON et al.) * Revendication 1; figure 2; colonne 11, lignes 29-50; colonne 20, ligne 46 - colonne 22, ligne 60 *	1-3, 5	
A	FR-A-2 463 638 (TOKUYAMA SODA) * Revendications 1-13; page 9, ligne 3 - page 10, ligne 22; page 11, ligne 11 - page 12, ligne 14; exemples 1-9; pages 23-30 *	1, 3, 5, 7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4) B 41 M B 44 F D 21 H
A	FR-A-2 288 186 (DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT°) * Revendications 1-5; page 4, lignes 16-18 *	1, 2, 4, 5	
A	FR-A-2 251 663 (E. HOLTZMANN & CIE.) * Revendications 1 et 6; exemple 1 *	1, 2, 4, 5	
--- -/-			
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 03-02-1986	Examineur NESTBY K.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			



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)
A	FR-A-2 103 815 (CABOT CORPORATION) * Revendications 1-10 et 13; page 10, lignes 20-24 * -----	1, 2, 4, 5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 03-02-1986	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	