

12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: 86401696.9

51 Int. Cl.⁴: **B 44 F 1/12**
D 21 H 5/10, B 41 M 3/06
B 41 M 3/14

22 Date de dépôt: 29.07.86

30 Priorité: 08.08.85 FR 8512172

71 Demandeur: **PETREL S.A.R.L.**
19, Avenue du Général Leclerc
F-75014 Paris(FR)

43 Date de publication de la demande:
25.02.87 Bulletin 87/9

72 Inventeur: **Jalon, Michel**
19 Avenue du Général Leclerc
F-75014 Paris(FR)

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

64 **Procédé de marquage de sécurité, matières pourvues de marques de sécurité.**

67 L'invention concerne des documents fiduciaires et des liquides requerant une authentification et un procédé de marquage.

L'authentification est réalisée en effectuant une réaction de synthèse d'un chélate fluorescent dans ou sur les matières à authentifier.

Procédé de marquage de sécurité,
matières pourvues de
marques de sécurité.

La présente invention concerne des marquages de documents fiduciaires, permettant une authentification ou identification de ces documents dans certaines conditions, ou de solutions requérant des authentifications.

L'expression "documents fiduciaires" désigne ici et dans ce qui suit des papiers de sécurité tels que papiers pour billets de banque, chèques, actions, valeurs, timbres, documents officiels, cartes d'identité, passeports, livrets, tickets, billets, bons, bulletins, livres comptables, et autres papiers analogues devant présenter un haut niveau de sécurité et permettre leur authentification ultérieure.

Dans l'art antérieur de la technique, on a vu l'utilisation de nombreux moyens de marquage de ces documents qui permettent ultérieurement, c'est à dire après la réalisation du marquage, d'authentifier le document marqué; on peut citer par exemple l'utilisation de fibres, fils, confettis, planchettes et particules fluorescentes, filigrane, encres fluorescentes ou phosphorescentes.

On peut citer encore l'utilisation de colorants qui passent d'un état incolore à un état coloré en présence de solution acides, basiques ou alcooliques.

Dans de tels marquages, l'identification est faite en général par des moyens techniques assez simples tels que éclairage rasant, lampes de Wood, etc.

Ces marquages ont cependant l'inconvénient d'être permanents, et le contrefacteur averti, qui dispose de ces moyens techniques de révélation de ces marquages, aura donc connaissance des marquages à imiter.

Ces marquages qui utilisent des changements d'état de colorants réactifs ont également l'inconvénient d'être facilement découverts par les contrefacteurs car les réactions possibles de changement d'état de ces colorants sont en nombres très limités.

Il apparait donc souhaitable de disposer de moyens de marquage dont le contrefacteur, en examinant le document ne puisse avoir

connaissance, car premièrement ce marquage est invisible, alors que la personne chargée de procéder à l'authentification ou à l'identification saura faire apparaître ce marquage de façon visible, car
deuxièmement ce marquage pourra être désactivé après sa révélation
5 par la personne autorisée à le faire, et car troisièmement la bonne réaction de révélation du marquage sera très difficile à découvrir car à choisir parmi un nombre très étendu de possibilités.

La présente invention propose un tel niveau de sécurité par d'une part l'adoption d'un procédé de marquage en deux temps, et d'autre part par l'utilisation des propriétés des chélates.
10

Le premier temps du marquage est un pré-marquage qui est fait pendant la fabrication du document; le deuxième temps est la révélation du marquage qui peut se situer plusieurs mois ou plusieurs années après le premier temps. On peut lui adjoindre un troisième
15 temps qui est la disparition du marquage révélé, afin de ne pas éveiller l'attention des contrefacteurs.

Ce procédé de marquage utilise les propriétés des chélates qui ont l'intérêt d'être, sous excitation des rayons ultra-violets, fluorescents dans une partie de spectre allant de l'ultra-violet
20 à l'infra-rouge selon les ions métalliques utilisés.

Dans le premier temps du marquage, on dépose dans ou sur le papier de sécurité un ou plus d'un des éléments constitutifs du chélate en choisissant ces éléments de façon à ce que le chélate ne soit pas constitué dans ce premier temps.

25 Dans le deuxième temps, la révélation est faite en constituant le chélate dans ou sur le papier, c'est à dire en y déposant le ou les éléments manquants, ce qui provoque la synthèse du chélate dans ce deuxième temps.

On réalise ainsi la formation du chélate seulement au moment
30 de l'identification.

On peut ainsi par exemple déposer dans le premier temps le ou les ligands, et dans le deuxième temps le ou les ions métalliques sous forme de chlorures ou nitrates, ou faire l'inverse, en veillant

à ce que les solutions déposées soient ajustées, quant à leur Ph, au Ph de fluorescence du ou des chélate à constituer.

Les rapports molaires entre le ligand et l'ion métallique dépendent du chélate à constituer, mais dans tous les cas le ligand
5 doit être en net excès; avec certaines combinaisons ligands/ions métalliques on peut obtenir une fluorescence du deuxième temps du marquage avec seulement des traces d'ions métalliques.

Dans le premier temps, un ou plus d'un des éléments constitutifs du chélate, sont déposés en solution aqueuse ou alcoolique
10 dans ou sur le papier de sécurité, soit en tête de machine à papier, soit lors du couchage, soit en tout autre endroit lors de sa fabrication ou de sa finition. Le dépôt de ce ou ces éléments constitutifs du chélate ne modifie pas la couleur du papier et ne présente aucune fluorescence.

Dans le deuxième temps, le ou les éléments manquants sont
15 ajoutés au papier par un dépôt aqueux ou alcoolique, selon un moyen quelconque: impression, pinceau, tampon, crayon à réserve d'encre, crayon feutre, ou autrement. Le chélate ainsi synthétisé est une marque d'identification invisible en lumière solaire ou artificielle,
20 et visible par son émission fluorescente dans l'U.V., le visible, ou l'I.R., seulement sous excitation des rayons ultra-violet.

Dans le troisième temps, ce marquage déjà invisible en lumière solaire ou artificielle, peut redevenir également invisible
25 sous excitation des rayons U.V. en désactivant la fluorescence du chélate, désactivation obtenue en déposant sur l'endroit authentifié par le chélate fluorescent une solution acide ou alcaline par l'un quelconque des moyens décrits et utilisés pour le deuxième temps.

Les chélate à constituer peuvent l'être avec des métaux, des métalloïdes, et les chélate de Terres Rares sont particulièrement
30 avantageux.

La sécurité d'un tel moyen de marquage réside entre autres dans le fait que les chélate ainsi formés et qui ont la caractéristique d'être fluorescents résultent de combinaisons données entre certains ligands et certains ions métalliques ou métalloïdes.

Or parmi les très nombreuses combinaisons possibles théoriquement, seules certaines permettent d'obtenir un chélate qui fluoresce et dont le spectre de fluorescence est typique de cette combinaison. En conséquence s'agissant de combinaisons, ces combinaisons sont difficiles à reconnaître et donc à imiter, même pour le contrefacteur averti, qui ne saura pas, pour tel papier de sécurité à imiter, quelle combinaison ligand-ion il devrait imiter.

La preuve de la contrefaçon sera d'ailleurs facilement appliquée soit parce que, sur le document contrefait, le deuxième temps du marquage n'amènera pas la formation d'un chélate fluorescent, la vraie combinaison n'ayant pas été respectée, soit parce que la fluorescence du chélate obtenu au deuxième temps ne donnera pas le spectre de fluorescence escompté, la vraie combinaison n'ayant pas été là non plus respectée.

Les exemples qui suivent illustrent à titre non limitatif l'invention et permettront de mieux la comprendre:

Exemple 1: lors de la fabrication d'un papier de sécurité, on a déposé une solution alcoolique de couchage contenant 4 moles/litre d'acétyl-acétone et de 4 moles/litre de pyridine. Ce papier séché et découpé au format d'un chèque ne présentait aucune trace de ce premier temps du marquage.

Après l'impression et la finition du chèque, on a procédé à son authentification en utilisant un crayon feutre rempli d'une solution aqueuse de chlorure de Terbium dosée à 1 mole/litre. Le trait du crayon feutre, en provoquant la synthèse du chélate de Terbium, a constitué l'authentification en révélant sous excitation des rayons ultra-violetts une fluorescence verte, typique de ce chélate, sur le papier. Ce trait était par contre invisible en lumière normale.

Après la réalisation de ce deuxième temps du marquage de l'invention, on est passé au troisième temps: on a à l'aide d'un pinceau étendu une solution d'acide chlorhydrique diluée à 1 mole/litre sur le trait fluorescent et donc sur le chélate, ce qui a fait disparaître la fluorescence du chélate sous les U.V.; ce papier de sécurité ne comportait après ce troisième temps plus aucun signe de ses possibilités d'identification.

Exemples 2 à 8: en suivant le principe de l'exemple 1, on a déposé ainsi les éléments suivants:

| | 1 ^o temps | 2 ^o temps | 3 ^o temps |
|------|--|---------------------------------------|--------------------------------|
| EX 2 | acétylacétone | nitrate d'Europium et amoniaque | HCl |
| EX 3 | SmCl ₃ | acétylacétone et NaOH | H ₂ SO ₄ |
| EX 4 | NaOH | acétylacétone et TbCl ₃ | HCl |
| EX 5 | benzoylacétone et pyridine | NdCl ₃ | HCl |
| EX 6 | benzylamine et TbCl ₃ | acide salicylique | NaOH |
| EX 7 | acétylacétone et 1-10phénanthroline et amoniaque | TbCl ₃ | NaOH |
| EX 8 | benzoylacétone et DyCl ₃ | NaOH | HCl |

Exemple 9 : on a déposé dans le papier d'un billet de loterie 4 solutions distinctes de EuCl₃, TbCl₃, NdCl₃, SmCl₃, au moyen de 4 rouleaux encres contenant chacun une de ces 4 solutions; l'impression des 4 rouleaux était horizontale et les 4 dépôts en bande étaient séparés chacun d'un centimètre.

Lors du contrôle d'authentification du billet de loterie, on a, avec un crayon du type feutre contenant une solution alcoolique de Benzoylacétonate de Sodium, tracé un trait vertical, croisant donc les 4 bandes horizontales. Ce trait vertical a provoqué la synthèse simultanée de 4 Chélates différents dans le billet de loterie, et les 4 émissions de fluorescence, excitées par les rayons U.V. ont permis par leurs combinaisons et leurs dispositions une authentification très sûre par ce codage résultant de la synthèse des Chélates sur le papier.

Exemple 10: lors de la fabrication d'un papier de sécurité, on a déposé une solution de couchage aqueuse contenant 4 moles/litre de 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid, di-hydrate, et séché puis découpé ce papier au format d'un chèque. Pour procéder à son authentification on a procédé comme à l'exemple 1 en utilisant un crayon feutre rempli d'une solution aqueuse de nitrate d'aluminium ^(0,0005m/l) et obtenu un chélate qui fluorescail dans le vert-jaune.

Exemple 11: dans un parfum de marque réputée, on a dissous du 8-hydroxyquinoline (0,004 mole) pour réaliser le premier temps du marquage; pour le distinguer ultérieurement d'un parfum imité, on a authentifié et distingué le vrai parfum en y incorporant en phase alcoolique du chlorure de magnésium ^(0,0005mole), provoquant ainsi la synthèse d'un chélate fluorescent dans le vert-jaune.

Exemple 12: on a repris les éléments de l'exemple 11 mais en les appliquant à de l'encre héliographique à usage fiduciaire.

Afin d'obtenir une authentification très sûre on peut utiliser les possibilités d'analyse des spectres d'émission de fluorescence des chélates. Ainsi un document fiduciaire qui est authentifié simultanément par la combinaison 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid et nitrate d'aluminium, et la combinaison sel de sodium de l'acide salicylique et chlorure de terbium, ces deux chélates étant fluorescents dans le vert-jaune, un examen des spectres de fluorescence des zones marquées permet une authentification très sûre par la distinction des 2 spectres, à bande large pour le chélate d'aluminium, et à bande étroite pour le chélate de terbium.

Bien entendu l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation et on pourra sans sortir du cadre de l'invention prévoir d'autres exemples de réalisation et d'application.

REVENDEICATIONS

1-Procédé de marquage de documents fiduciaires et de liquides requerant des marques d'authentification, utilisant les propriétés fluorescentes des chélates, caractérisé en ce que, dans un premier temps on introduit dans ou sur les matières à marquer une partie seulement des éléments constitutifs d'au moins un chélate, et dans un deuxième temps qui est celui de l'authentification on réalise la synthèse du chélate fluorescent en incorporant dans ou sur les matières à authentifier la partie manquante des éléments constitutifs du chélate, et dans un troisième temps on fait disparaître la fluorescence du chélate identificatif par addition dans ou sur les matières marquées d'un acide ou d'une base.

2-Procédé de marquage selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'incorporation au premier temps du marquage d'une partie seulement des éléments constitutifs du chélate ne modifie pas la couleur de la matière et ne fluoresce pas.

3-Procédé de marquage selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la ou les réaction chimiques faites au moment de l'authentification constituent un codage des matières authentifiées par la disposition de leurs zones d'émission fluorescente et par leurs spectres d'émission.

4-Procédé de marquage selon les revendications précédentes, caractérisé en ce que le marquage est fait en utilisant les combinaisons ligand-Terres Rares.

5-Procédé de marquage réalisé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le marquage utilisant simultanément des chélates de Terres Rares et des chélates d'ions autres, est authentifié par comparaison

des spectres d'émission à bande étroite pour les chélates de Terres Rares et à bande large pour les chélates des ions autres.

6-Documents fiduciaires et liquides requerant une authentification, caractérisés en ce qu'ils sont authentifiés par un procédé de marquage conforme à l'une quelconque des revendications précédentes.

7-Documents fiduciaires et liquides authentifiables par un procédé de marquage conforme à l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le premier, le deuxième et le troisième temps de leur marquage sont réalisés à un moment quelconque de leur fabrication ou utilisation.

8-Instrument manuel pour la mise en oeuvre du procédé de marquage de la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend un réservoir rempli d'une solution conforme à l'un des trois temps du marquage communiquant avec un embout applicateur à écoulement contrôlé.

9-Instrument selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il est constitué par un crayon feutre.