

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **89420481.7**

51 Int. Cl.⁵: **D21H 21/46, B44F 1/12**

22 Date de dépôt: **06.12.89**

30 Priorité: **07.12.88 FR 8816347**

43 Date de publication de la demande:
18.07.90 Bulletin 90/29

84 Etats contractants désignés:
BE DE ES FR GB IT NL

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

72 Inventeur: **Riou, Claude Raymond**
15, chemin de Montpellier
F-74290 Veyrier du Lac(FR)
Inventeur: **Honorat, André**
21, Côte Perrière
F-74000 Annecy(FR)

74 Mandataire: **Ropital-Bonvarlet, Claude**
Cabinet BEAU DE LOMENIE, 51, avenue
Jean-Jaurès
F-69007 Lyon(FR)

54 **Papier de sécurité infalsifiable, non fluorescent et document obtenu.**

57 - Papeterie.

- Le papier de sécurité infalsifiable non fluorescent conforme à l'invention est caractérisé en ce qu'il comporte, sur sa surface et/ou dans sa masse, un sel de cobalt II ou III, au moins partiellement soluble en phase aqueuse.
- Application aux papiers de sécurité.

EP 0 378 029 A2

PAPIER DE SECURITE INFALSIFIABLE, NON FLUORESCENT ET DOCUMENT OBTENU

La présente invention est relative au domaine de la papeterie et elle a pour objet un papier de sécurité présentant une sensibilité aux agents chimiques pouvant être utilisés pour falsifier les impressions encrées en décolorant chimiquement les encres.

La présente invention vise, plus spécialement, le domaine des papiers de sécurité utilisables pour la réalisation de pièces de paiement manuscrites et de documents officiels qui doivent être protégés contre toute tentative de falsification à l'aide de réactif chimique.

On a déjà proposé des papiers de sécurité comportant des réactifs chimiques aux agents oxydants réducteurs utilisés dans des produits effaceurs, tels que ceux commercialisés sous le nom de "CORECTOR" ou encore "SLOAN'S". De tels papiers fluorescents développent, généralement, au contact de ces produits oxydants-réducteurs, une coloration souvent faible, peu ou mal visible à l'oeil nu, mais représentant, par contre, une gêne pour certaines utilisations dans lesquelles, notamment, la non fluorescence du papier est, au contraire, recherchée, par exemple en tant que moyen de contrôle.

On connaît aussi un papier contenant des réactifs chimiques aux acides, aux alcalis, aux réactifs décolorants chlorés, aux crayons effaceurs d'encres. Il convient de citer, notamment, l'enseignement fourni par les brevets **FR 2 365 656**, **FR 2 399 505** et **FR 2 402 739**. Des papiers ainsi traités ne fournissent pas une réaction colorée convenablement distincte.

Une autre proposition a aussi été faite par le brevet **FR 2 580 303** prévoyant l'incorporation de fer III et d'un agent stabilisateur donnant un complexe coloré avec le fer II. La méthode préconisée est de mise en oeuvre délicate, implique la fourniture de produits de prix élevé et conduit à un papier présentant initialement une coloration de fond ayant, de surcroît, tendance à s'accroître par vieillissement. Un papier selon une telle proposition présente, de plus, une réactivité limitée au couple oxydant-réducteur, ce qui réduit ses caractéristiques d'infalsifiabilité.

La présente invention vise à proposer un nouveau papier de sécurité qui réponde mieux que jusqu'à présent aux différentes exigences portées au compte d'un papier de sécurité infalsifiable et qui puisse être fabriqué aisément selon des méthodes traditionnelles et à un prix de revient intéressant.

L'objet de l'invention est de fournir un papier de sécurité infalsifiable ne présentant pas de coloration résiduelle notable, ni de fluorescence, capable de réaction aux agents chimiques réducteurs, au couple d'agents oxydant-réducteur, ainsi qu'aux feutres effaceurs, avec une sensibilité suffisamment élevée pour satisfaire aux tests sévères en la matière.

Un autre objet de l'invention est de fournir un papier de sécurité infalsifiable présentant, après traitement, une coloration blanche nette ne subissant pas de modification sensible dans le temps habituel de stockage chez l'utilisateur.

Un autre objet de l'invention est de proposer un papier de sécurité infalsifiable dont la sensibilité de réaction au couple d'agents oxydant-réducteur est améliorée.

Pour atteindre les buts ci-dessus, le papier de sécurité infalsifiable selon l'invention se caractérise par la présence, à sa surface et/ou dans sa masse, d'un sel soluble ou partiellement soluble en phase aqueuse de cobalt II ou III. Le sel soluble de cobalt peut donc être apporté de plusieurs façons, par exemple :

- par couchage selon les méthodes connues,
- par apport dans la masse,
- voire par imprégnation.

Par papier, il convient de considérer tout substrat ayant une composition à base de fibres cellulosiques et/ou synthétiques, sans exclure les supports constitués par un film et comportant ou non les adjuvants classiques de papeterie.

Parmi les sels de cobalt convenant particulièrement bien, il faut citer ceux préférés qui sont :

- le sulfate de cobalt II heptahydraté,
- l'acétate de cobalt II
- le nitrate de cobalt II,
- le chlorure de cobalt II,
- l'acétylacétonate de cobalt III.

La quantité de sel de cobalt devant être apportée dépend, essentiellement, de la coloration souhaitée en réaction. Il apparaît qu'un apport, à partir de 0,2 % en poids sec par rapport au poids de papier, permet déjà de produire, en présence d'un agent chimique réactif, une coloration permettant une observation à l'oeil nu.

Industriellement on emploie entre 0,5 et 1 %, couramment 0,6 % en poids sec de sel de cobalt par rapport au poids de papier.

On donne ci-après deux exemples illustrant deux procédés de traitement d'un papier de type chèque infalsifiable, d'un grammage égal à 95 g/m² et de couleur fondamentale blanche.

5 **EXEMPLE 1 :**

Sur un tel papier non traité est déposée, par enduction en surface, une solution comprenant, par litre d'eau :

10

- Sulfate de cobalt II	15 g
- Amidon	100 g

15 à raison de 40 g/m².

Le papier blanc ainsi traité, non fluorescent, réagit en développant une coloration orangée avec les agents chimiques réducteurs, le sulfite, le bisulfite de sodium et les feutres effaceurs d'encre et une coloration verdâtre-beige avec l'hypochlorite de soude.

20

EXEMPLE 2 :

Sur un support papier de même type est déposée, en surface par enduction à raison de 40g/m², une solution comprenant, par litre d'eau :

25

- Sulfate de cobalt II	20 g
- Sulfate de manganèse	10 g
- Amidon	100 g

30

Le papier blanc ainsi traité, non fluorescent, réagit en présentant une coloration :

- orangée avec les agents réducteurs, le sulfite de sodium, le bisulfite de sodium et les feutres effaceurs d'encre,

35

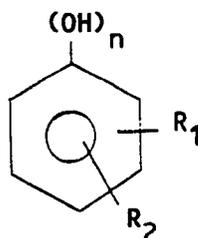
- brune avec l'hypochlorite de sodium et les bases.

Selon un développement de l'invention, pour renforcer la sensibilité au couple oxydant-réducteur, il est prévu d'associer au sel de cobalt, au moins partiellement soluble en phase aqueuse, un ou plusieurs coréactants ou agents sensibilisateurs, de caractère réducteur, parmi lesquels ceux de structure phénolique sont préférés.

40

Parmi ces coréactants, on préfère employer ceux répondant à la structure :

45



50

avec : - n = 1, 2 ou 3,

- R₁ = H, NH₂, OCH₃, COOH, SO₃H, CH₃, COOR (avec R représentant un radical aromatique ou aliphatique substitué ou non),

55

- R₂ = H, CH₃, OCH₃, COOH, NH₂, SO₃H.

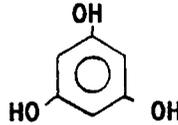
Des exemples significatifs et intéressants sont les suivants :

- l'hydroquinone :



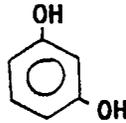
5

- le phloroglucinol :



10

- le résorcinol :



15

- l'acide amino 4-salicylique :



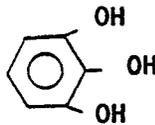
20

- le p. méthoxy phénol :



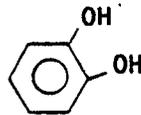
25

- le pyrogallol :



30

- le catéchol :



35

La quantité de coréactant peut varier à partir de 0,5 % en poids sec par rapport au poids de papier, en fonction de la coloration réactive recherchée, notamment de sa densité jusqu'à une quantité maximale définie, comme cela est connu par l'homme de l'art, pour tenir compte du coût de production, tout en respectant, de préférence, la couleur de fond blanche du papier.

40

Industriellement, on introduit couramment 1 % en poids sec de sel de cobalt et 0,8 % de coréactant par rapport au poids de papier, pour obtenir un écart entre le fond papier et la coloration réactive avec l'un des réactifs suivants, sulfite de sodium, couple oxydant-réducteur, javel, au moins égal à 10 unités évaluées dans le système **L.a.b.** établi par la Commission Internationale de l'Eclairage en 1976.

45

On donne, ci-après, quelques exemples de compositions de traitement d'un papier de type chèque infalsifiable de grammage 95 g/m² et de couleur fondamentale blanche, contenant ou non les adjuvants et additifs habituels, notamment dans le domaine des papiers de sécurité infalsifiables.

EXEMPLE 3 :

50

Le support papier est traité en surface avec une solution comprenant, par litre d'eau :

55

- Sulfate de cobalt II heptahydraté	30 g
- Hydroquinone	20 g
- Amidon	200 g

La prise de bain est d'environ 40 % par rapport au poids de papier qui est séché de manière traditionnelle. Un tel papier présente une coloration réactive jaune-orangée après mise en présence du couple oxydant-réducteur permanganate de potassium - bisulfite de sodium selon, par exemple, une immersion de 15 secondes dans une solution à 50 g/l de permanganate de potassium, suivie d'un égouttage d'une minute environ, après quoi le papier est plongé dans une solution à 10-15 g/l de bisulfite de sodium avant d'être séché à l'air libre.

Un papier, tel que ci-dessus, présente, également, une réaction colorée orangée en présence de réducteurs seuls, tels que le bisulfite en solution aqueuse, le sulfite neutre, en présence de feutres effaceurs d'encre, une réaction colorée verdâtre beige en présence d'hypochlorite de soude et une réaction marron en présence d'agents basiques forts, tels que la soude ou le carbonate de sodium.

EXEMPLE 4 :

Sur un support, du même type que celui de l'**exemple 1**, est déposée, en surface, une solution d'enduction comprenant, par litre d'eau :

- Acétate de cobalt	20 g
- Phloroglucinol	5 g
- Amidon	200 g

Le papier blanc non fluorescent obtenu réagit, en présence des agents chimiques décrits dans l'exemple précédent, en développant les mêmes couleurs.

EXEMPLE 5 :

Sur un même support papier non traité est déposée, en surface, la solution d'enduction comprenant, par litre d'eau :

- Nitrate de cobalt II	15 g
- Résorcinol	20 g
- Sulfate de manganèse	10 g
- Amidon	150 g

Le papier blanc non fluorescent obtenu réagit avec le couple oxydant-réducteur, avec les réducteurs, avec les feutres effaceurs, en donnant une coloration jaune-orangée nettement visible sur le papier. Avec l'hypochlorite de sodium et les bases, il se forme une couleur brune intense.

EXEMPLE 6 :

Sur un même support papier, contenant en masse des réactifs, tels que sel ferrique et précipité de ferrocyanure de manganèse, un ou plusieurs colorants organosolubles dispersés, et traité par enduction d'une solution identique à celle de l'**exemple 1**, il est possible d'obtenir, en plus, la réaction avec les acides qui forment sur le papier une teinte bleue et celles avec les solvants qui produisent des colorations variables selon leur nature et selon les colorants organosolubles.

EXEMPLE 7 :

Sur un support papier, fabriqué en milieu neutre, est déposée la solution d'enduction comprenant, par litre d'eau :

- Chlorure de cobalt II	25 g
- Hydroquinone	20 g
- Amidon	100 g

5

La blancheur et la réactivité du produit final sont identiques à celles de l'exemple 5.

10 **EXEMPLE 8 :**

En procédant comme à l'exemple 1 et en recyclant dans la masse 5 à 10 % de cassés de productions précédentes, la blancheur et la réactivité du produit final ne sont pas affectées.

15

EXEMPLE 9 :

En procédant comme à l'exemple 1, mais en remplaçant l'amidon par un alcool polyvinylique en tant que liant de couchage, à raison de 20 g/l de solution, les mêmes colorations sont obtenues sur le papier de sécurité ainsi préparé.

20

EXEMPLE 10 :

25 Sur un support papier non traité est déposée, en surface, une solution contenant, par litre d'eau :

- Acétylacétonate de cobalt III	70 g
- Hydroquinone	40 g
- Catéchol	40 g
- Sulfate de Manganèse	40 g
- Amidon	200 g

30

35 Le papier ainsi traité, non fluorescent, réagit en développant une coloration orangée avec les combinaisons oxydo-réductrices du type : application de solution de permanganate de potassium puis application de bisulfite de sodium, l'hypochlorite de soude développe une coloration brune-noirâtre.

Il doit être considéré que l'invention englobe, également, tout papier coloré et non fondamentalement blanc et traité pour comporter en masse ou en surface un sel soluble de cobalt.

40

Revendications

45 **1** - Papier de sécurité infalsifiable non fluorescent, caractérisé en ce qu'il comporte, sur sa surface et/ou dans sa masse, un sel de cobalt II ou III, au moins partiellement soluble en phase aqueuse.

2 - Papier selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte, sur sa surface et/ou dans sa masse, un sel soluble de cobalt associé à un agent coréactant.

3 - Papier selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le sel soluble de cobalt est incorporé en une proportion au moins égale à 0,2 % en poids sec par rapport au poids de papier.

50

4 - Papier selon la revendication 3, caractérisé en ce que le sel soluble de cobalt est incorporé en une proportion comprise entre 0,5 % et 1 %.

5- Papier selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le sel soluble de cobalt est choisi parmi le :

- sulfate de cobalt II heptahydraté,

55

- nitrate de cobalt II,

- acétate de cobalt II,

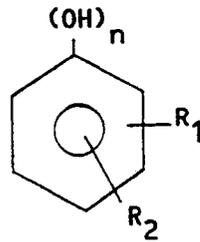
- chlorure de cobalt II,

- acétylacétonate de cobalt III.

6 - Papier selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent coréactant est de caractère réducteur et de structure phénolique.

7 - Papier selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'agent coréactant est choisi parmi ceux répondant à la structure suivante :

5



10

15

avec :

- $n = 1, 2$ ou 3 ,

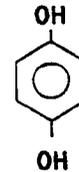
- $R_1 = H, NH_2, OCH_3, COOH, SO_3H, CH_3, COOR$ (avec R représentant un radical aromatique ou aliphatique substitué ou non), - $R_2 = H, CH_3, OCH_3, COOH, NH_2, SO_3H$.

20

8 - Papier selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'agent coréactant est choisi parmi les exemples significatifs et intéressants suivants :

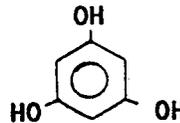
25

- l'hydroquinone :



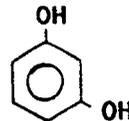
30

- le phloroglucinol :



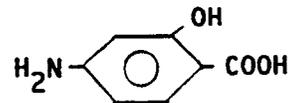
35

- le résorcinol :



40

- l'acide amino 4-salicylique :



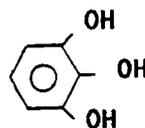
45

- le p. méthoxy phénol :



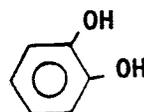
50

- le pyrogallol :



55

- le catéchol :



9 - Papier selon la revendication 6, 7 ou 8, caractérisé en ce que l'agent coréactant est incorporé en

une proportion au moins égale à 0,5 % en poids sec par rapport au poids de papier.

10 - Document de sécurité infalsifiable constitué, au moins en partie, par un papier de sécurité selon l'une des revendications 1 à 9.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55