

12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: **90401105.3**

51 Int. Cl.⁵: **B41M 3/06, B41M 3/14**

22 Date de dépôt: **25.04.90**

30 Priorité: **26.04.89 FR 8905541**

43 Date de publication de la demande:
31.10.90 Bulletin 90/44

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES GB GR IT LI LU NL SE

71 Demandeur: **ARJOMARI-PRIOUX S.A.**
3 rue du Pont de Lodi
F-75006 Paris(FR)

72 Inventeur: **Clerc, Gilles**
20, Chemin de Rebeaumont
F-88380 Arches(FR)
Inventeur: **Rivat, François**
Rue de la Libération
F-88510 Eloyes(FR)

74 Mandataire: **Daudens, Michèle**
Groupe ARJOMARI 3, rue du Pont de Lodi
F-75006 Paris(FR)

54 **Feuille destinée à être soumise à l'action de la lumière, comportant des moyens de reconnaissance et de sécurité et application d'une telle feuille.**

57 L'invention concerne une feuille destinée à être soumise à l'action prolongée de la lumière.

Elle comporte une impression au moins résistant à la lumière, ayant une première teinte à la lumière naturelle de longueur d'onde comprise entre 400 et 700 nanomètres et une seconde teinte différente de la première, à la lumière artificielle de longueur d'onde inférieure à 400 nanomètres et supérieure à 700 nanomètres.

L'impression est une impression héliographique d'encre liquide comportant au moins un pigment luminescent résistant à des températures supérieures à 100 °C pendant au moins 10 minutes.

Application notamment comme feuille décorative pour stratifiés.

FEUILLE DESTINEE A ETRE SOUMISE A L'ACTION DE LA LUMIERE, COMPORTANT DES MOYENS DE RECONNAISSANCE ET DE SECURITE, ET APPLICATION D'UNE TELLE FEUILLE.

L'invention concerne une feuille décorative utilisable pour la fabrication de panneaux stratifiés, cette feuille comportant en outre des moyens de reconnaissance et de sécurité. L'invention concerne en outre une composition pour imprimer une telle feuille.

On sait qu'il existe principalement deux sortes de panneaux stratifiés : les panneaux dits haute pression
5 et les panneaux dits basse pression.

Depuis de nombreuses années, on emploie des stratifiés comme matériaux dans les habitations et les locaux commerciaux et industriels. Des applications typiques de tels stratifiés sont le revêtement superficiel des murs, des dessus de table, des meubles et autres.

On produit les stratifiés dits haute pression à partir d'une âme constituée de feuilles imprégnées de
10 résine. Les feuilles sont généralement des feuilles de papier kraft qui a été imprégné d'une résine thermodurcissable et plus particulièrement d'une résine phénolique.

Lorsque le papier kraft a été imprégné de résine, on sèche les feuilles, on les découpe, puis on les empile les unes sur les autres. Le nombre des feuilles de la pile dépend des applications et peut varier entre 3 et 9, mais peut être supérieur.

On place ensuite sur la pile de feuilles constituant l'âme, une feuille décorative qui est en général une
15 feuille de papier portant un motif imprimé ou de couleur claire, et imprégnée d'une résine thermodurcissable ne noircissant pas à la chaleur, par exemple des résines de mélamine-formaldéhyde, des résines de benzoguanamine-formaldéhyde, des résines de polyester insaturé. En général, on place au-dessus de la feuille décorative, une feuille protectrice de recouvrement, dépourvue de motif et transparente dans le
20 stratifié final. En terme de métier, cette feuille protectrice est appelée "overlay". On place ensuite la pile de feuilles imprégnées dans une presse munie d'une tôle conférant l'état de surface. On densifie ensuite la pile par chauffage et pressage pour obtenir une structure unitaire.

Pendant la densification, les résines thermodurcissables sont transformées en forme thermodurcie et on obtient une matière extrêmement dure et ayant un effet décoratif.

On produit des stratifiés dits basse pression de façon similaire à celle des stratifiés haute pression,
25 mais on effectue la stratification de la feuille décorative directement sur un panneau de particules de bois ou tout autre support de base.

La feuille décorative est traditionnellement fabriquée de la manière suivante. On fabrique une feuille de papier en égouttant sur une toile plate une suspension aqueuse de fibres de cellulose, longues et/ou
30 courtes, blanchies et/ou non blanchies, de charges, de liants. La feuille ainsi formée est égouttée, pressée et séchée pour formée une feuille de papier. Cette feuille est ensuite imprimée. L'impression faite habituellement est une impression par héliogravure, au moyen de rouleaux gravés. La technique de gravure consiste à effectuer un dessin, par exemple reproduisant un bois ou un dessin artistique purement de fantaisie. Puis on prend la photographie de ce dessin et à partir des films obtenus, on grave un ou plusieurs
35 rouleaux d'impression. Chaque cylindre passe ensuite dans un bain d'encre, et les creux ou empreintes gravés dans le cylindre se remplissent d'encre qui est ensuite reportée sur le papier. On effectue en général de une à cinq impressions distinctes et successives à l'aide de un à cinq rouleaux.

On comprend que le procédé d'impression par héliogravure permet à partir d'un dessin d'imprimer une
40 feuille de papier. Or, ceci pose un problème à l'imprimeur de la feuille décorative. En effet, si le dessin est un dessin original, créé par l'imprimeur, n'importe quel autre imprimeur, à partir d'une feuille décorative imprimée, peut faire prendre des photographies de cette feuille et faire graver des cylindres pour obtenir la même impression. Les contrefaçons peuvent donc être nombreuses et il n'est en général pas possible de les détecter ou d'avoir la preuve intangible qu'il s'agit de contrefaçons.

L'invention vise donc à résoudre ce problème.

Un autre problème qui se pose, est l'identification du fabricant de stratifiés. En effet, le fabricant de
45 feuille décorative peut vendre la même feuille authentique à plusieurs fabricants de stratifiés. Chaque fabricant de stratifié porte en général sa marque sur le stratifié, au moyen d'une étiquette plus ou moins amovible. Là encore, se pose le problème de l'identification du fabricant d'un stratifié particulier. L'invention vise à résoudre ce deuxième problème.

Un autre problème qui se pose est que les feuilles qui sont en général utilisées pour la fabrication de
50 meubles sont soumises pendant des périodes prolongées à la lumière naturelle ou artificielle.

Un but de l'invention est donc de fournir une feuille décorative pour panneaux stratifiés, comportant des moyens de reconnaissance de l'origine des stratifiés.

A cet effet, l'invention concerne une feuille utilisable pour la fabrication de panneaux stratifiés, destinée

à être soumise à l'action prolongée de la lumière, caractérisée en ce qu'elle comporte une impression au moins résistante à la lumière, cette impression ayant une première teinte à la lumière naturelle et une seconde teinte, différente de la première, à la lumière artificielle.

De préférence, le premier dessin est invisible à la lumière naturelle et le second dessin est visible à la lumière artificielle. Par lumière naturelle, on entend une source lumineuse dont les longueurs d'onde sont comprises entre 400 et 700 nanomètres et par lumière artificielle, une source lumineuse dont les longueurs d'onde sont inférieures à 400 nanomètres et supérieures à 700 nanomètres.

On sait en effet que certains pigments et colorants sont luminescents. Ces matériaux sont appelés communément "phosphores". Ces pigments peuvent être fluorescents ou phosphorescents. La sensation de couleur produite par les pigments ou colorants conventionnels qui ne sont pas luminescents résulte de l'absorption sélective des longueurs d'onde dans la partie visible du spectre. Les longueurs d'onde qui ne sont pas absorbées sont réfléchies ou transmises, ce qui donne la sensation de couleur. Cette sensation de couleur est absente lorsqu'il n'y a pas de source de lumière visible, car il n'y a pas d'énergie à réfléchir ou à transmettre.

Au contraire des colorants ou pigments conventionnels, les pigments luminescents ne réfléchissent pas la lumière, mais ils sont eux-mêmes des sources de lumière. Ils possèdent la propriété d'absorber certaines longueurs d'onde, en général les longueurs d'onde inférieures à 400 nanomètres et invisibles à l'oeil, et de transformer ces longueurs d'onde en longueurs d'onde visibles. Les longueurs d'onde ainsi émises produisent une sensation de couleur. Quand l'émission de lumière continue pendant une période de temps non négligeable, après l'extinction de la source d'énergie d'excitation, le matériau est dit phosphorescent.

De nombreuses publications ont décrit la synthèse de tels matériaux luminescents.

On citera comme référence les publications suivantes : EP-A-15382, EP-A-21342, EP-A-123947.

On sait par ailleurs, qu'il est connu d'introduire des pigments à l'intérieur du papier, notamment par les publications FR-A-2 478 695 et EP-A-226367. Ces pigments sont dispersés dans le papier et ce dernier est utilisé comme papier de sécurité pour chèques, billets de banque, etc.

Le document EP-A-147252 décrit un mélange d'une substance luminescente et d'une substance anti-stockes. Un tel mélange peut être utilisé pour le marquage de documents pour prévenir la contrefaçon, par exemple des billets de banque, papiers fiduciaires. Les compositions peuvent être introduites sur le papier et peuvent être introduites dans des encres d'imprimerie. Ces encres sont des encres grasses, c'est-à-dire contenant une huile et l'impression est faite par offset ou en taille douce. Or jusqu'à présent, le problème du marquage de feuilles résistant à la chaleur et pouvant être utilisées pour décorer des stratifiés n'a jamais été posé.

On a décrit dans le document AU-A-518 156 un article imprimé infalsifiable comportant un dessin fluorescent résistant à la lumière et un dessin visible à la lumière naturelle. Cependant, il ne s'agit pas d'un papier utilisable pour la fabrication de stratifiés.

Le document DE-A-2 910 176 décrit un procédé pour caractériser des emballages de disques à l'aide d'une impression fluorescente.

Le document GB-2 147 542 décrit un article imprimé à l'aide d'un matériau fluorescent ou synthétique.

Le document EP 0253 543 décrit une encre d'impression comprenant un composé métallique, un composé luminescent et un ou plusieurs composés inertes. On utilise une telle encre pour les cartes de crédit.

Le document "Research Disclosure" n° 160, août 1977, HAVANT GB, page 60 an, décrit un document imprimé à l'aide d'une encre fluorescente et d'une encre non fluorescente.

Aucun de ces documents ne décrit un papier imprimé à l'aide d'au moins une encre fluorescente, utilisable pour la fabrication de panneaux stratifiés obtenus par basse ou haute pression et soumis à des températures élevées lors de la stratification.

Or, un problème technique essentiel à résoudre est le fait que les feuilles sont destinées à être soumises à la chaleur, pendant une durée de plusieurs dizaines de minutes, voire de plusieurs heures. En effet, lorsqu'il s'agit de feuilles pour stratifiés, lors de la densification, la feuille est soumise à des températures de plus de 100°C, pendant 20 minutes. De même, lorsque l'on fabrique des papiers recouverts de métal ou métallisé, ces papiers sont soumis à des températures élevées, notamment lorsqu'on effectue des dorures à chaud.

Le marquage de feuilles, par exemple pour stratifiés pose en outre des problèmes différents et supplémentaires du marquage de papier pour billets de banque et autres documents de sécurité.

En effet, les feuilles décoratives pour stratifiés sont obligatoirement imprégnées d'une résine therm durcissable. Lorsqu'on effectue la densification, on place la feuille imprégnée sur un panneau de particules ou une pile de feuilles de papier kraft imprégnées. Puis on presse l'ensemble contre une tôle. Or, un problème technique posé est que les impressions ne doivent pas se transférer depuis la feuille décorative

sur la tôle qui doit rester nette.

Un deuxième problème technique à résoudre est que lors de l'imprégnation, la feuille décorative passe dans un bain d'imprégnation. Les impressions ne doivent donc pas migrer dans le bain d'imprégnation et ne doivent pas le polluer. En effet, si la résine d'imprégnation est polluée par l'impression, lors de la stratification postérieure, la résine thermodurcissable flue sous l'action de la chaleur et de la pression et si elle contient des substances luminescentes d'impression, celles-ci fluent en même temps et provoquent un maculage de l'impression finale.

Un autre problème technique à résoudre est que lorsque l'on frotte la feuille imprimée, il ne faut pas que la substance luminescente se détache. La résistance au frottement doit donc être élevée. En outre, l'imprégnabilité de la feuille décorative doit être conservée.

Enfin, il est essentiel que les substances luminescentes utilisées aient une très bonne tenue à la lumière. En effet, ces feuilles peuvent être utilisées pour les panneaux servant de matériaux dans les habitations et les dessus de meubles et ils sont donc destinés à être soumis à l'action de la lumière pendant des périodes de temps prolongées.

La demanderesse a essayé de nombreuses substances luminescentes vendues dans le commerce et a pu constater que celles qui conviennent bien sont des pigments minéraux. En effet, les molécules organiques sont très sensibles aux conditions extérieurs et se dégradent facilement à la lumière, ainsi qu'à la chaleur.

Au contraire, les pigments minéraux ont une très bonne tenue à la lumière et résistent à des températures élevées pendant des temps importants, à savoir des températures supérieures à 100 °C, de préférence comprises entre 140 et 200 °C, par exemple 140-150 °C pendant au moins 10 mn à 2 heures, par exemple 20 à 30 minutes.

De préférence, les substances luminescentes utilisées selon l'invention sont des sulfures de zinc ou leur mélange avec d'autres sulfures métalliques.

Plus préférentiellement, les substances luminescentes sont des pigments à base de sulfure de zinc en mélange avec du sulfure de cadmium. Ces pigments peuvent avoir une taille de particules inférieure à 40 micromètres.

On peut utiliser des pigments de sulfure de zinc ou sulfure de zinc et cadmium qui sont activés par du cuivre. Leur méthode de préparation est connue et est par exemple décrite dans H.W. Leverenz, An introduction to luminescence of solids : S. John, Wiley & Sons, Inc. New York, Chapman & Hall Ltd London, 1950.

Des pigments à base de sulfure de zinc émettant dans diverses longueurs d'onde ont été décrits dans les demandes de brevet EP-A-34059, EP-A-78538, EP-A-91184 déposées par la société japonaise KASEI OPTONIX. Des pigments qui conviennent bien sont aussi les pigments à base de sulfure de zinc, fabriqués par la société allemande RIEDEL DE HAEN.

Bien entendu, selon l'invention, on peut utiliser des mélanges de substances luminescentes, à condition qu'elles soient résistantes à la lumière, la chaleur, la pression, comme mentionné précédemment.

La description suivante, en regard des exemples, permettra de comprendre comment l'invention peut être mise en pratique.

EXEMPLE 1

On mélange successivement

18,9 parties de pigment vendu par la société RIEDEL DE HAEN sous la référence Lumilux CD 704. Il s'agit d'un sulfure de zinc.

9 parties d'eau

3 parties d'alcool, de préférence l'éthanol

8,8 parties de vernis ou liant pour encre 992209 vendu par SICPA

26,9 parties de vernis 991129 vendu par SICPA

33,5 parties d'un mélange éthanol (2/3) eau (1/3).

On applique ce mélange sur une feuille de papier blanc de 90 g/m² par impression par héliogravure.

Le cylindre a été gravé par gravure électronique, les alvéoles ayant une profondeur de 37 micromètres, la hauteur de la trame étant de 190 micromètres, et la largeur de la trame étant de 210 micromètres.

La taille des particules de pigment est d'environ 0,1 à 40 micromètres, ce qui permet l'impression avec de telles alvéoles. On obtient un papier qui est blanc à la lumière du jour, mais lorsqu'il est illuminé par des rayons ultra-violet, une impression bleue apparaît alors que le papier blanc devient brun car il ne réfléchit pas et ne transmet pas la lumière.

On soumet cette feuille à une température de 160 °C en la plaçant entre deux plaques chauffantes pendant 15 minutes. Puis on illumine le papier par des rayons U.V. L'impression bleue apparaît de nouveau.

5

EXEMPLE COMPARATIF

On fait le même mélange que dans l'exemple 1, mais on remplace le pigment minéral par un pigment organique qui est un acide anthranilique N-substitué du type décrit dans le document DE-A-3225966.
10 Lorsqu'on soumet le papier à la température de 200 °C pendant 0,5 secondes, l'impression fluorescente n'apparaît plus.

EXEMPLES 2 à 9

15

On fait le même mélange que dans l'exemple 1, avec des pigments vendus par la société OPTONIX, sous différents numéros.

20

25

30

35

40

45

50

55

REF.	TEINTE		TAILLE PIGMENTS (microns)	NATURE CHIMIQUE DU PIGMENT	OBSERVATIONS	TENUE		RESISTANCE A TEMPERATURE
	SOUS UV	LUMIERE DU JOUR				LUMIERE JOUR	UV	
2200	blanc verdâtre	incolore	4	Sulfure de zinc	-	3	5	oui
2205	bleu	incolore	4	Sulfure de zinc	-		5	oui
3336	jaune/orange	incolore	4	Sulfure de zinc	Dépôt de pigment au fond de l'encrier		6	oui
2210	vert	jaune très léger	8	Sulfure de zinc	-		5-6	oui
3206	bleu vert	jaune léger	4	Sulfure de zinc et de cadmium	Poudre à sec		5-6	oui
2266	jaune	jaune léger	4	Sulfure de zinc et de cadmium	Poudre à sec	6	6	oui
2267	jaune	jaune léger	4	Sulfure de zinc et de cadmium	Poudre à sec	6	6	oui
2220	orange	jaune orange léger	8	Sulfure de zinc et de cadmium	Poudre à sec		5-6	oui
2225	rouge	jaune	10	Sulfure de zinc	-		6	oui

La tenue à la lumière du jour est de 3 à 6 mesuré selon le test de l'échelle de Laine et la tenue aux rayons ultra-violet est de 5 à 6.

Le test de l'échelle de Laine correspond aux normes NF T 51056 et NF T 51058. Il consiste à éclairer un échantillon comportant une impression avec une lampe au Xénon pendant 90 heures ou 300 heures et à comparer l'échantillon obtenu avec des brins de laine comportant des teintes échelonnées de 1 à 8, le numéro 1 correspondant à la dégradation de teinte, le numéro 8 correspondant à une non dégradation.

10 **EXEMPLE 10**

On imprime par héliographie un papier en effectuant de une à cinq impressions couleurs de façon traditionnelle. Ce papier est alors décoré et a cet aspect décoratif et visible par éclairage en lumière naturelle. On effectue ensuite une impression par héliographie en effectuant de une à trois impressions à l'aide des mélanges d'encre des exemples 1 à 9. Le dessin initial n'est pas modifié en lumière naturelle. Lorsqu'on éclaire le papier en lumière ultra-violette, le dessin initial disparaît et c'est le dessin superposé qui devient visible.

L'invention concerne non seulement un moyen de marquage et de reconnaissance de feuilles soumises à la température, et/ou à la pression et à la lumière, pendant des temps longs, mais concerne aussi un nouveau moyen de décoration de ces feuilles. On peut aussi imprimer des plaques de polychlorure de vinyle qui sont stratifiées sur des panneaux de particules par collage et pression. Ces plaques utilisées pour l'ameublement doivent être résistantes à la lumière. On peut aussi imprimer des feuilles de polyéthylène, polypropylène, éventuellement couchées et éventuellement imprégnées d'une résine.

25

Revendications

1. Feuille utilisable pour la fabrication de panneaux stratifiés, et destinée à être soumise à l'action prolongée de la lumière, comportant une impression au moins résistant à la lumière, ayant une première teinte à la lumière naturelle de longueur d'onde comprise entre 400 et 700 nanomètres et une seconde teinte différente de la première, à la lumière artificielle de longueur d'onde inférieure à 400 nanomètres et supérieure à 700 nanomètres, caractérisée par le fait que l'impression est une impression héliographique d'encre liquide comportant au moins un pigment luminescent résistant à des températures supérieures à 100 °C pendant au moins 10 minutes.

2. Feuille selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le pigment est résistant à des températures de 140 à 200 °C pendant de 20 à 30 minutes.

3. Feuille selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que le pigment est un pigment minéral.

4. Feuille selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le pigment contient au moins un sulfure de zinc, éventuellement un second sulfure métallique et éventuellement au moins un agent d'activation.

5. Feuille selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le pigment est un mélange de sulfure de zinc et de sulfure de cadmium activé par du cuivre.

6. Feuille selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le pigment a une tenue aux rayons ultra-violet supérieure à 5, de préférence 6.

7. Feuille selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le pigment a une taille de particules inférieure à 40 micromètres.

8. Feuille selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait qu'elle est constituée de papier, de polychlorure de vinyle, de polyéthylène, polypropylène, éventuellement couchée et éventuellement imprégnée d'une résine thermodurcissable.

9. Composition d'encre pour impression héliographique d'une feuille selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait qu'elle comprend :

- au moins un pigment luminescent résistant aux rayons ultra-violet et éventuellement à la chaleur,
- de l'eau,

- au moins un solvant alcool,

- au moins un liant pour encre.