

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 494 828 B1**

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

49 Date de publication de fascicule du brevet: **19.04.95** 51 Int. Cl.⁶: **D21H 21/46**

21 Numéro de dépôt: **92400058.1**

22 Date de dépôt: **10.01.92**

54 Document de sécurité.

30 Priorité: **11.01.91 FR 9100311**

43 Date de publication de la demande:
15.07.92 Bulletin 92/29

45 Mention de la délivrance du brevet:
19.04.95 Bulletin 95/16

84 Etats contractants désignés:
FR

56 Documents cités:
FR-A- 2 365 656
FR-A- 2 399 505

73 Titulaire: **ARJO WIGGINS S.A.**
3, rue du Pont de Lodi
F-75006 Paris (FR)

72 Inventeur: **Camus, Michel**
Le Guillermet
F-38850 Charavines (FR)
Inventeur: **Dubois, Sandrine**
1 route des Gorges
F-38500 Voiron (FR)

74 Mandataire: **Portal, Gérard et al**
Cabinet Beau de Loménie
158, rue de l'Université
F-75340 Paris Cédex 07 (FR)

EP 0 494 828 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

L'invention concerne un document de sécurité infalsifiable, par le sulfite de sodium.

De tels documents peuvent être utilisés comme chèques bancaires, chèques de voyage, titres, actes notariés, etc... pour lesquels il est indispensable de se prémunir contre toute falsification par le sulfite de sodium des écritures ou cachets portés sur ces documents.

Des documents infalsifiables par les crayons effaceurs ont été décrits par exemple dans les brevets FR-A-2 365 656, FR-A-2 399 505 et son certificat d'addition FR-E-2 402 739 de la demanderesse.

Les crayons effaceurs d'encre contiennent du sulfite de sodium en milieu alcalin, leur pH est de l'ordre de 10. On utilise ce caractère alcalin pour révéler la falsification en incorporant en masse ou à la surface du document un indicateur coloré qui vire bien visiblement à un pH de 9,5-10. Par exemple, on obtient une coloration bien visible à un pH de 9,5-10, en rouge avec la phénolphthaléine comme décrit dans le brevet FR-A-2 365 656; on obtient une coloration bleue avec le colorant pour chèque AS vendu par la société BASF.

Cependant si l'on tente d'effacer une écriture portée par exemple avec une encre pour stylo plume en utilisant une solution aqueuse saturée en sulfite de sodium, la falsification n'est pas révélée avec les indicateurs colorés précédents. En effet, une telle solution saturée a un pH de 9, donc un pH inférieur à celui donnant un virage bien visible de l'indicateur coloré.

Dans la demande de brevet FR-A-2 647 820, on a décrit des documents de sécurité infalsifiables contenant des produits comme le rutin trihydrate ou le narigin hydrate qui donnent une réaction jaune avec les crayons effaceurs ou les bases, de la 1,8 dihydroxyanthraquinone qui donne une réaction orangé-rouge avec les crayons effaceurs et rouge avec les bases; le pH permettant d'avoir une coloration bien visible n'est pas précisé. Un inconvénient de cette invention est son emploi de produits très particuliers.

Dans les brevets FR-A-2 406 027, FR-A-2 427 426 et le certificat d'addition FR-E-2 432 576 on a décrit des documents de sécurité infalsifiables par agent chimique et contenant des nitrophénols. Le paranitrophénol a une zone de virage suffisamment large pour réagir à la fois au crayon effaceur et à une solution saturée en sulfite de sodium en développant une coloration jaune. Il sera cependant difficile d'observer une telle couleur si le document a pour couleur de fond le jaune ou une couleur peu contrastante avec le jaune.

Le but de l'invention est de fournir un document de sécurité infalsifiable par le sulfite de

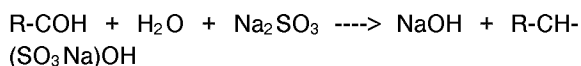
sodium et comportant au moins un agent sensible aux bases pour développer une coloration, cet agent trahissant la falsification par le sulfite et pouvant être choisi parmi une large gamme de composés afin de pouvoir choisir une coloration révélatrice de la falsification qui soit bien contrastée avec la couleur du document final.

La demanderesse a découvert que le but de l'invention peut être atteint en incorporant en masse et/ou à la surface du document, au moins un composé générateur d'alcalinité sous l'action d'une solution saturée en sulfite de sodium. Ce composé augmente alors le pH du document lors de la tentative de falsification et il s'ensuit une réaction colorée avec l'agent sensible aux bases.

L'agent sensible aux bases peut être un indicateur coloré ou un agent sensible aux bases fortes comme par exemple le chlorure de manganèse.

Comme composés générateurs d'alcalinité sous l'action d'une solution saturée en sulfite de sodium, on utilise plus particulièrement les composés comportant au moins une fonction aldéhyde.

En effet ces composés libèrent de l'hydroxyde de sodium en milieu aqueux selon le schéma réactionnel suivant:



R peut être quelconque, une chaîne carbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comporter des hétéroatomes, un ou plusieurs cycles, hétérocycles, noyaux aromatiques.

On utilise de préférence les dialdéhydes aux monoaldéhydes car ils génèrent deux fois plus d'alcalinité.

Comme autres composés générateurs d'alcalinité sous l'action d'une solution saturée en sulfite de sodium, on peut utiliser les composés comportant au moins une fonction cétone.

Des essais faits par la Demanderesse ont montré que les cétones ayant une chaîne carbonée linéaire et ayant au plus cinq carbone donnent les meilleurs résultats.

On peut également utiliser des composés générateurs d'alcalinité comportant indirectement au moins une fonction aldéhyde ou au moins une fonction cétone. Ces composés sont considérés comme des générateurs d'alcalinité conformément à l'invention.

Par exemple, il peut s'agir de composés utilisés habituellement comme microbicides et qui génèrent du formaldéhyde; en particulier il peut s'agir de composés comportant le groupement méthylol $-CH_2OH$ comme les hémiformals, les composés soufrés S-méthylol ou les composés azotés N-méthylol.

L'invention fournit donc plus particulièrement un document qui se caractérise par le fait que le générateur d'alcalinité est un composé comportant directement ou indirectement au moins une fonction aldéhyde ou au moins une fonction cétone.

On sélectionne de préférence des composés non volatils et/ou présentant des propriétés de substantivité envers la matière (par exemple la cellulose) constituant le document à sécuriser.

On choisit de préférence les composés qui n'ont pas d'odeur désagréable et qui sont bien solubles dans l'eau afin que leur mise en oeuvre soit simple et d'éviter les problèmes liés aux solvants organiques (toxicité, risques d'explosion ...).

L'homme du métier choisira ces composés de façon à ce qu'ils soient compatibles avec les autres agents d'infalsification chimique retenus.

Comme aldéhyde on peut utiliser en particulier l'aldéhyde salicylique ou un dialdéhyde comme l'aldéhyde glutarique. Ces aldéhydes sont parfaitement compatibles avec les autres agents d'infalsification réactifs aux solvants, aux oxydo-réducteurs comme celui décrit dans le brevet de la Demanderesse FR-A-2 580 303, aux produits chlorés (eau de javel).

L'invention fournit plus particulièrement un document contenant en masse comme indicateur coloré le colorant pour chèque AS vendu par BASF et comportant en surface de l'aldéhyde glutarique de sorte qu'il développe une coloration bleue sous l'action d'une solution aqueuse saturée en sulfite de sodium.

L'invention fournit plus particulièrement un document comportant en surface comme indicateur coloré de la phénolphtaléine et comportant également en surface de l'aldéhyde glutarique de sorte qu'il développe une coloration rouge sous l'action d'une solution aqueuse saturée en sulfite de sodium.

L'invention fournit plus particulièrement un document comportant en surface comme agent sensible aux bases fortes du chlorure de manganèse et comportant en surface de l'aldéhyde glutarique de sorte qu'il développe une coloration marron sous l'action d'une solution aqueuse saturée en sulfite de sodium.

Le document de sécurité selon l'invention peut être en particulier obtenu par voie papetière à partir d'une composition fibreuse purement cellulosique ou contenant des fibres synthétiques, et contenant éventuellement des charges minérales, des colorants et autres adjuvants utilisés habituellement en papeterie.

Le document peut donc comporter d'autres agents réactifs aux infalsifications chimiques compatibles avec le générateur d'alcalinité; il peut aussi comporter des agents physiques d'authentification comme les filigranes, fils de sécurité, planchettes,

fibres fluorescentes, pigments iridescents etc... .

Le composé générateur d'alcalinité peut être incorporé en masse lors de la fabrication du document. Il peut aussi être mis à la surface du document en réalisant un couchage, une impression ou une imprégnation avec une presse encolleuse du document par une composition contenant ledit composé et un liant et éventuellement l'agent sensible aux bases.

Les quantités de composés générateurs d'alcalinité et d'agents sensibles aux bases seront réglées par l'Homme du métier selon l'intensité de la coloration souhaitée, selon la sensibilité des composés et agent réactif aux bases, et également de façon à ne pas altérer notablement la teinte du document.

L'invention vise aussi à fournir une composition destinée à rendre un document infalsifiable par le sulfite de sodium ayant pour caractéristique le fait qu'elle contient:

- au moins un composé générateur d'alcalinité sous l'action du sulfite de sodium en solution aqueuse saturée,
- au moins un agent sensible aux bases fortes pour développer une coloration et/ou un indicateur coloré,
- au moins un liant habituellement utilisé en papeterie.

L'invention fournit en particulier une composition ayant pour caractéristique le fait qu'elle contient :

- au moins un composé générateur d'alcalinité sous l'action du sulfite de sodium en solution aqueuse saturée, choisi parmi les composés comportant directement ou indirectement au moins une fonction aldéhyde ou au moins une fonction cétone,
- au moins un agent sensible aux bases fortes pour développer une coloration et/ou un indicateur coloré,
- au moins un liant habituellement utilisé en papeterie.

Les exemples non limitatifs suivants permettront de mieux comprendre l'invention:

EXEMPLE 1 comparatif :

On réalise une feuille par voie papetière à partir d'une composition fibreuse cellulosique et éventuellement d'autres adjuvants.

On imprègne cette feuille avec une composition aqueuse contenant, en sec:

- 2 à 15 parties d'un liant (amidon par exemple)
- 0,05 à 2 parties d'un indicateur coloré ,la phénolphtaléine.

On sèche cette feuille.

Si l'on essaie de falsifier le document obtenu à l'aide d'un crayon effaceur, il se développe une coloration rouge.

Si l'on essaie de le falsifier avec une solution aqueuse saturée en sulfite de sodium, il ne se développe aucune coloration notable à l'oeil nu.

EXEMPLE 2 :

On réalise une feuille par voie papetière à partir d'une composition fibreuse cellulosique et éventuellement d'autres adjuvants.

On imprègne cette feuille avec une composition aqueuse contenant, en sec:

- 2 à 15 parties d'un liant (amidon par exemple)
- 0,05 à 2 parties d'un indicateur coloré ,la phénolphthaléine
- 0,5 à 4 parties d'un composé générateur d'alcalinité , l'aldéhyde glutarique .

On sèche cette feuille.

Si l'on essaie de falsifier le document obtenu à l'aide d'un crayon effaceur , il se développe une coloration rouge.

Si l'on essaie de le falsifier avec une solution aqueuse saturée en sulfite de sodium, il se développe également une coloration rouge parfaitement visible à l'oeil nu.

De plus la teinte du papier n'est pas modifiée, la blancheur est de 70-85 photovolts.

EXEMPLE 3 :

On réalise une feuille par voie papetière à partir d'une composition fibreuse cellulosique à laquelle on ajoute 0,02 à 0,5 % en sec par rapport à la composition fibreuse d'un indicateur coloré, le colorant pour chèque AS commercialisé par BASF, et éventuellement d'autres adjuvants.

On imprègne cette feuille avec une composition aqueuse contenant, en sec:

- 2 à 15 parties d'un liant (amidon par exemple)
- 0,5 à 4 parties d'un composé générateur d'alcalinité , l'aldéhyde glutarique.

La quantité déposée est d'environ 40 g/m² en sec.

On sèche cette feuille.

Si l'on essaie de falsifier le document obtenu à l'aide d'un crayon effaceur, il se développe une coloration bleue.

Si l'on essaie de le falsifier avec une solution aqueuse saturée en sulfite de sodium, il se développe également une coloration bleue parfaitement visible à l'oeil nu.

EXEMPLE 4 :

On réalise une feuille par voie papetière à partir d'une composition fibreuse cellulosique et éventuellement d'autres adjuvants.

On imprègne cette feuille avec une composition aqueuse contenant ,en sec

- 2 à 15 parties d'un liant (amidon par exemple),
- 0,05 à 4 parties d'un agent sensible aux bases, le chlorure de manganèse,
- 0,5 à 4 parties d'un composé générateur d'alcalinité ,l'aldéhyde glutarique.

On sèche cette feuille .

Si l'on essaie de le falsifier avec une solution aqueuse saturée en sulfite de sodium, il se développe une coloration marron parfaitement visible à l'oeil nu.

EXEMPLE 5:

On réalise une feuille par voie papetière à partir d'une composition fibreuse cellulosique et éventuellement d'autres adjuvants.

On imprègne cette feuille avec une composition aqueuse contenant, en sec:

- 2 à 15 parties d'un liant (amidon par exemple)
- 0,05 à 2 parties d'un indicateur coloré ,la phénolphthaléine
- 0,5 à 4 parties d'un composé générateur d'alcalinité, la méthyl éthylcétone.

On sèche cette feuille.

Si l'on essaie de falsifier le document obtenu à l'aide d'un crayon effaceur, il se développe une coloration rouge.

Si l'on essaie de le falsifier avec une solution aqueuse saturée en sulfite de sodium, il se développe également une coloration rouge parfaitement visible à l'oeil nu.

EXEMPLE 6:

On réalise une feuille par voie papetière à partir d'une composition fibreuse cellulosique et éventuellement d'autres adjuvants.

On imprègne cette feuille avec une composition aqueuse contenant ,en sec:

- 2 à 15 parties d'un liant (amidon par exemple)
- 0,05 à 2 parties d'un indicateur coloré ,la phénolphthaléine
- 0,5 à 4 parties d'un composé générateur d'alcalinité comportant indirectement la fonction aldéhyde: l'alcool benzylique mono-(poly)hémiformal, commercialisé sous le nom de PREVENTOL D2 par BAYER.

On sèche cette feuille.

Si l'on essaie de falsifier le document obtenu à l'aide d'un crayon effaceur, il se développe une coloration rouge.

Si l'on essaie de le falsifier avec une solution aqueuse saturée en sulfite de sodium, il se développe également une coloration rouge parfaitement visible à l'oeil nu.

Revendications

1. Document de sécurité infalsifiable par le sulfite de sodium, comportant au moins un agent sensible aux bases pour développer une coloration caractérisé par le fait qu'il comporte en surface et/ou en masse au moins un composé générateur d'alcalinité sous l'action du sulfite de sodium en solution aqueuse saturée. 10
2. Document selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le composé générateur d'alcalinité est un composé comportant directement ou indirectement au moins une fonction aldéhyde ou au moins une fonction cétone. 15
3. Document selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le composé aldéhyde est un dialdéhyde. 20
4. Document selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le dialdéhyde est l'aldéhyde glutarique. 25
5. Document selon la revendications 2, caractérisé par le fait que le composé aldéhyde est l'aldéhyde salicylique. 30
6. Document selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le composé générateur d'alcalinité comportant indirectement une fonction aldéhyde est choisi parmi les hémiformals, les composés soufrés S-méthylol ou les composés azotés N-méthylol. 35
7. Document selon la revendication 4, contenant en masse comme agent sensible aux bases, le colorant pour chèque AS vendu par BASF, et comportant en surface de l'aldéhyde glutarique, de sorte qu'il développe une coloration bleue sous l'action d'une solution aqueuse saturée en sulfite de sodium. 40
8. Document selon la revendication 4, comportant en surface comme agent sensible aux bases, de la phénolphthaléine et comportant également en surface de l'aldéhyde glutarique de sorte qu'il développe une coloration rouge sous l'action d'une solution aqueuse saturée en sulfite de sodium. 45

9. Document selon la revendication 4, comportant en surface comme agent sensible aux bases fortes du chlorure de manganèse, comportant également en surface de l'aldéhyde glutarique de sorte qu'il développe une coloration marron sous l'action d'une solution aqueuse saturée en sulfite de sodium. 50

10. Composition destinée à rendre un document infalsifiable par le sulfite de sodium caractérisée par le fait qu'elle contient :
 - au moins un composé générateur d'alcalinité sous l'action du sulfite de sodium en solution aqueuse saturée,
 - au moins un agent sensible aux bases fortes pour développer une coloration et/ou un indicateur coloré,
 - au moins un liant habituellement utilisé en papeterie.
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait qu'elle contient:
 - au moins un composé générateur d'alcalinité, sous l'action du sulfite de sodium en solution aqueuse saturée choisi selon l'une des revendications 2 à 8,
 - au moins un agent sensible aux bases fortes pour développer une coloration et/ou un indicateur coloré,
 - au moins un liant habituellement utilisé en papeterie.

Claims

1. Security document non-falsifiable by sodium sulphite, comprising at least one agent sensitive to bases for developing a coloration, characterized by the fact that it comprises, on the surface or through the mass at least one compound generating alkalinity under the action of sodium sulphite in saturated aqueous solution. 55
2. Document according to claim 1, characterized by the fact that the alkalinity-generating compound is a compound comprising directly or indirectly at least one aldehyde function and at least one ketone function.
3. Document according to claim 2, characterized by the fact that the aldehyde compound is a dialdehyde.
4. Document according to claim 3, characterized by the fact that the dialdehyde is glutaraldehyde.

5. Document according to claim 2, characterized by the fact that the aldehyde compound is salicylaldehyde.

6. Document according to claim 2, characterized by the fact that the alkalinity-inducing compound which indirectly comprises an aldehyde function is selected from hemiformals, sulphurous S-methylol compounds or nitrogenous N-methylol compounds.

7. Document according to claim 4, which contains through the mass as agent sensitive to bases, the coloring agent for checks called AS sold by BASF, and which comprises glutaraldehyde on the surface, so that it develops a blue coloration under the action of a sodium sulphite saturated aqueous solution.

8. Document according to claim 4, which comprises phenolphthaleine on the surface as agent sensitive to bases, and further comprises glutaraldehyde on the surface so that it develops a red coloration under the action of a sodium sulphite saturated aqueous solution.

9. Document according to claim 4, which comprises manganese chloride on the surface as agent sensitive to strong bases, and also comprises glutaraldehyde on the surface, so that it develops a brown coloration under the action of a sodium sulphite saturated aqueous solution.

10. Composition intended for rendering a document non-falsifiable by sodium sulphite, characterized by the fact that it contains:

- at least one agent inducing alkalinity under the action of sodium sulphite in saturated aqueous solution, which agent is selected according to one of claims 2 to 8,
- at least one agent sensitive to strong bases for developing a coloration and/or one color indicator,
- at least one binding agent normally used in the papermaking industry.

11. Composition according to claim 10, characterized by the fact that it contains :

- at least one compound inducing alkalinity under the action of sodium sulphite in saturated aqueous solution, selected according to one of claims 2 to 8,
- at least one agent sensitive to strong bases for developing a coloration and/or a color indicator,

- at least one binding agent normally used in the papermaking industry.

Patentansprüche

1. Mit Natriumsulfit nicht fälschbares Sicherheitsdokument, das aufweist mindestens ein Agens, das gegenüber Basen empfindlich ist, für die Entwicklung einer Färbung, dadurch gekennzeichnet, daß es an der Oberfläche und/oder im Innern (in der Masse) enthält mindestens eine Verbindung, die unter der Einwirkung einer an Natriumsulfit gesättigten wäßrigen Lösung Alkalinität erzeugt.

2. Dokument nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalisch machende Verbindung eine Verbindung ist, die direkt oder indirekt mindestens eine Aldehydfunktion oder mindestens eine Ketonfunktion aufweist.

3. Dokument nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aldehydverbindung ein Dialdehyd ist.

4. Dokument nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Dialdehyd Glutaraldehyd ist.

5. Dokument nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aldehydverbindung Salicylaldehyd ist.

6. Dokument nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalisch machende Verbindung indirekt eine Aldehydfunktion aufweist und ausgewählt wird aus den hemiformalen, den schwefelhaltigen S-Methylol-Verbindungen oder den stickstoffhaltigen N-Methylol-Verbindungen.

7. Dokument nach Anspruch 4, das im Innern (in der Masse) als gegenüber Basen empfindliches Agens den AS-Scheck-Farbstoff, wie er von der Firma BASF vertrieben wird, enthält und an der Oberfläche Glutaraldehyd in der Weise aufweist, daß er unter der Einwirkung einer an Natriumsulfit gesättigten wäßrigen Lösung eine blaue Färbung entwickelt.

8. Dokument nach Anspruch 4, das in der Oberfläche als gegenüber Basen empfindliches Agens Phenolphthalein enthält und außerdem an der Oberfläche Glutaraldehyd in der Weise aufweist, daß er unter der Einwirkung einer an Natriumsulfit gesättigten wäßrigen Lösung eine rote Färbung entwickelt.

9. Dokument nach Anspruch 4, das an der Oberfläche als gegenüber starken Basen empfindliches Agens Manganchlorid enthält und außerdem an der Oberfläche Glutaraldehyd in der Weise aufweist, daß er unter der Einwirkung einer an Natriumsulfit gesättigten wäßrigen Lösung eine kastanienbraune Färbung entwickelt. 5
10. Zusammensetzung, um ein Dokument durch Natriumsulfit nicht-fälschbar zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthält: 10
- mindestens eine Verbindung, die unter der Einwirkung einer an Natriumsulfit gesättigten wäßrigen Lösung Alkalinität verleiht, 15
 - mindestens ein Agens, das gegenüber starken Basen empfindlich ist, zur Entwicklung einer Färbung und/oder einen Farbindikator und
 - mindestens ein Bindemittel, wie es üblicherweise in der Papierindustrie verwendet wird. 20
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthält: 25
- mindestens eine Verbindung, die unter der Einwirkung einer an Natriumsulfit gesättigten wäßrigen Lösung Alkalinität verleiht, ausgewählt nach einem der Ansprüche 2 bis 8, 30
 - mindestens ein Agens, das gegenüber starken Basen empfindlich ist, für die Entwicklung einer Färbung und/oder einen Farbindikator, und
 - mindestens ein Bindemittel, wie es üblicherweise in der Papierindustrie verwendet wird. 35

40

45

50

55