



⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **92401979.7**

⑤① Int. Cl.⁵ : **D21H 21/46, B41M 3/14**

㉔ Date de dépôt : **09.07.92**

③① Priorité : **29.07.91 FR 9109549**

④③ Date de publication de la demande :
03.03.93 Bulletin 93/09

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE DE ES GB IT NL SE

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

⑦② Inventeur : **Dubois, Sandrine**
1 route des Gorges
F-38500 Voiron (FR)

⑦④ Mandataire : **Daudens, Michèle**
Société ARJO WIGGINS S.A., 3, rue du Pont de
Lodi
F-75006 Paris (FR)

⑤④ **Papier de sécurité authentifiable de façon réversible.**

⑤⑦ L'invention concerne un système d'authentification d'un papier de sécurité.

Il comprend en combinaison :

— un papier de sécurité comportant un premier réactif chimique (1) n'altérant pas de façon significative la couleur du papier,

— une composition d'authentification comprenant un second réactif chimique (2) formant un produit coloré avec (1),

— une composition d'effacement du produit coloré.

De préférence, il comprend :

— un papier de sécurité comportant comme réactif (1) un complexant des ions des métaux de transition,

— une composition d'authentification comprenant comme réactif (2) des ions des métaux de transition formant un complexe coloré avec (1),

— une composition d'effacement du complexe coloré.

Application comme papier pour billets de banque.

La présente invention concerne un papier de sécurité authentifiable à l'aide de moyens formant une trace colorée sur le papier, cette trace étant effaçable.

On connaît différents papiers de sécurité authentifiables à l'aide de compositions d'authentification. De tels papiers sont décrits par exemple dans la demande de brevet européen n° 391 542, déposée par WIGGINS TEAPE. Dans cette demande on décrit un système d'authentification d'un papier de sécurité qui comprend en combinaison, un papier de sécurité comportant à la fois un amidon et un sel d'iodate et une composition d'authentification constituée d'une solution acide d'un iodure, le système étant tel que lorsqu'on applique la composition d'authentification sur le papier de sécurité authentique, l'iode est généré et on produit une coloration amidoniode caractéristique.

On a décrit aussi dans le brevet allemand n° 856 842 un papier qui contient un indicateur de pH, cet indicateur se colorant différemment lorsqu'on humecte le papier avec de l'eau ayant un certain pH. Cependant, le papier ainsi obtenu a la coloration initiale de l'indicateur de pH. Par exemple, si on utilise comme indicateur du bleu de bromophénol, le papier est jaune. Si on humidifie, il se forme une trace bleue.

On a décrit dans le brevet allemand n° 397 363, un procédé de fabrication d'un papier de sécurité tel que l'on introduit dans le papier des colorants sulfurés, des colorants au cuivre qui donnent, par traitement avec des agents alcalins ou réducteurs, une coloration qui sous l'action de l'air disparaît à nouveau, de telle sorte que le colorant initial est régénéré.

Cependant, jusqu'à présent, on n'a jamais décrit ni suggéré un système d'authentification qui comprend un papier de sécurité sur lequel on peut réaliser des marques ou traces à l'aide d'une composition d'authentification, les marques étant effaçables par une seconde composition.

Un but de l'invention est donc de pouvoir effectuer une authentification d'un papier de sécurité, cette authentification étant non destructrice.

Un autre but de l'invention est de pouvoir contrôler rapidement un papier de sécurité et sans nuire à l'aspect initial du papier.

Un autre but de l'invention est d'obtenir un papier de sécurité authentifiable de façon réversible, ce papier ayant une couleur blanche.

A cet effet, l'invention concerne un système d'authentification d'un papier de sécurité comprenant, en combinaison :

- un papier de sécurité comportant un premier réactif chimique (1) n'altérant pas de façon significative la couleur du papier,
- une composition d'authentification comprenant un second réactif chimique (2) formant un produit coloré avec (1),
- une composition d'effacement du produit coloré.

L'invention concerne selon un autre mode de réalisation un système d'authentification d'un papier de sécurité comprenant, en combinaison :

- un papier de sécurité comportant un premier réactif chimique (1) n'altérant pas de façon significative la couleur du papier,
- une composition d'effacement du produit coloré, ladite composition étant disposée partiellement à la surface du papier, pour former une zone désensibilisée,
- une composition d'authentification comprenant un second réactif chimique (2) formant un produit coloré avec (1), hors de la zone désensibilisée.

Dans un premier cas particulier, l'invention concerne un système d'authentification d'un papier de sécurité comprenant, en combinaison :

- un papier de sécurité comportant comme réactif (1) un complexant des ions des métaux de transition,
- une composition d'authentification comprenant comme réactif des ions (2) des métaux de transition formant un complexe coloré avec (1),
- une composition d'effacement du complexe coloré.

On peut également envisager que le papier comporte les ions des métaux de transition et que la composition d'authentification comporte le complexant de ces ions.

Pour une combinaison plus particulière, le complexant est l'ion thiocyanate, utilisé sous forme de sels choisis notamment parmi ses sels de potassium ou d'ammonium ou de sodium ; les ions des métaux de transition sont plus préférentiellement des ions du cuivre ou du cobalt, notamment du cuivre II ou du cobalt II, utilisés sous forme de sels comme le chlorure ou le sulfate de cuivre par exemple ; la composition d'effacement comprend un réducteur comme les ions sulfite ou bisulfite.

Selon un mode de réalisation préféré de cette combinaison, le papier comprend un thiocyanate de potassium, la composition d'authentification comprend un chlorure de cuivre et la composition d'effacement comprend du sulfite de sodium.

Il est possible qu'inversement le papier comporte le chlorure de cuivre et que la composition d'authentification contienne le thiocyanate.

Pour une autre combinaison plus particulière, le complexant est l'ion thiocyanate, utilisé sous forme de sels choisis notamment parmi ses sels de potassium ou d'ammonium ou de sodium ; les ions des métaux de transition sont des ions du fer, notamment du fer III, utilisés sous forme de ses sels comme le chlorure ferrique; la composition d'effacement comprend des ions fluorures.

Selon un mode de réalisation préféré de cette combinaison, le papier comprend un thiocyanate de potassium; la composition d'authentification comprend du chlorure ferrique à un pH inférieur ou

égal à 3; la composition d'effacement comprend du fluorure de sodium.

Dans un second cas particulier, l'invention concerne un système d'authentification d'un papier de sécurité comprenant, en combinaison :

- un papier de sécurité comportant comme réactif (1) un indicateur coloré acido-basique incolore au pH du papier [de préférence à pH neutre (pH=6 à 8)],
- une composition d'authentification comprenant comme réactif (2) soit un acide soit une base afin d'obtenir l'indicateur sous sa forme colorée,
- une composition d'effacement comprenant soit une base soit un acide afin d'obtenir à nouveau l'indicateur sous sa forme incolore.

Le papier à authentifier est à base de fibres de cellulose et/ou de fibres synthétiques. Il peut s'agir éventuellement d'un papier synthétique réalisé à partir d'un film plastique, éventuellement chargé et/ou couché.

Le papier peut contenir d'autres éléments de sécurité (fibres fluorescentes, planchettes, filigranes, réactifs chimiques d'infalsification, etc...).

Ce papier peut convenir pour de nombreuses applications pour lutter contre la contrefaçon (billets d'entrée à des manifestations culturelles ou sportives, tickets de transport, visas, étiquettes notamment pour objets de valeur et/ou protégés par copyright, etc...).

Le réactif que comporte ce papier peut être introduit en masse ou mis sur sa surface par couchage, imprégnation ou encollage ou par impression. Il peut être mis sous la forme de motifs.

La composition authentifiante peut être avantageusement mise dans un stylo feutre, un stylo à encre ou un tampon encreur. De même la composition d'effacement peut être mise dans un stylo.

On peut également envisager un système automatisé pour réaliser l'authentification.

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

EXEMPLE 1

On fabrique un papier de sécurité sur une machine à papier du type FOU DRINIER à partir d'une suspension aqueuse de fibres de cellulose et divers agents couramment utilisés en papeterie.

On réalise une composition aqueuse de thiocyanate de potassium à 5 % en poids sec. On dépose cette composition en surface du papier, par exemple en presse encolleuse.

On réalise une composition d'authentification en mettant en solution aqueuse 100 g/l de chlorure de cuivre.

On réalise une composition d'effacement en mettant en solution aqueuse 100 g/l de sulfite de sodium.

Lorsqu'on applique la composition d'authentification, contenue par exemple dans un stylo feutre, sur le papier à authentifier, il se forme une marque colorée pouvant aller du gris-vert au noir profond selon les quantités de chaque réactif mises en présence (pour les quantités citées dans l'exemple on obtient un noir profond). On fait disparaître cette marque en appliquant la composition de sulfite de sodium contenue par exemple dans un autre stylo feutre.

On a donc pu vérifier l'authenticité du papier sans le dégrader. La marque colorée peut être effacée plusieurs jours après sa formation.

EXEMPLE COMPARATIF

On prend un papier quelconque utilisé pour l'impression ou l'écriture. On passe la composition d'authentification sur ce papier, à l'aide d'un stylo contenant cette composition. Aucune marque n'apparaît. On en déduit donc que le papier n'est pas authentique.

EXEMPLE 2

On réalise un papier comme dans l'exemple 1 traitée en surface par la même solution de thiocyanate.

On réalise une composition d'authentification en mettant en solution aqueuse 16 g/l de chlorure ferrique à un pH inférieur ou égal à 3.

On réalise une composition d'effacement en mettant en solution aqueuse 50 g/l de fluorure de sodium.

Lorsqu'on applique la composition d'authentification, contenue par exemple dans un stylo feutre, sur le papier à authentifier, il se forme une marque colorée rouge sang.

On efface cette marque en appliquant la solution de fluorure.

Lorsqu'on applique la composition authentifiante sur un papier non traitée il se forme une trace jaune clair, couleur de la solution ferrique.

EXEMPLE 3

On réalise un papier comme dans l'exemple 1 en milieu neutre; le pH du papier est d'environ 7.

On le traite en surface, en presse encolleuse, avec une solution aqueuse d'un indicateur coloré, la phénolphthaléine à pH 7.

On réalise une composition d'authentification en mettant en solution aqueuse une base faible, par exemple du carbonate de sodium.

On réalise une composition d'effacement en mettant en solution aqueuse un acide faible, par exemple de l'acide acétique.

Lorsqu'on applique la composition authentifiante sur le papier, il se forme une marque colorée rose fuschia.

Lorsque qu'on applique la composition d'acide acétique, la marque disparaît.

Revendications

1. Système d'authentification d'un papier de sécurité comprenant, en combinaison :

- un papier de sécurité comportant un premier réactif chimique (1) n'altérant pas de façon significative la couleur du papier,
- une composition d'authentification comprenant un second réactif chimique (2) formant un produit coloré avec (1),
- une composition d'effacement du produit coloré.

2. Système d'authentification selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comporte en combinaison :

- un papier de sécurité comportant un premier réactif chimique (1) n'altérant pas de façon significative la couleur du papier,
- une composition d'effacement du produit coloré, ladite composition étant disposée partiellement à la surface du papier, pour former une zone désensibilisée,
- une composition d'authentification comprenant un second réactif chimique (2) formant un produit coloré avec (1), hors de la zone désensibilisée.

3. Système d'authentification selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comporte en combinaison :

- un papier de sécurité comportant comme réactif (1) un complexant des ions des métaux de transition,
- une composition d'authentification comprenant comme réactif (2) des ions des métaux de transition formant un complexe coloré avec (1),
- une composition d'effacement du complexe coloré.

4. Système d'authentification selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comporte en combinaison :

- un papier de sécurité comportant comme réactif (1) des ions des métaux de transition,
- une composition d'authentification comprenant comme réactif (2) un complexant des ions des métaux de transition formant un complexe coloré avec (1),
- une composition d'effacement du complexe coloré.

5. Système d'authentification selon les revendica-

tions 3 ou 4, caractérisé par le fait que le complexant est l'ion thiocyanate, que les ions des métaux de transition sont des ions du cuivre ou de cobalt, notamment du cuivre II ou du cobalt II et que la composition d'effacement comprend un réducteur.

6. Système d'authentification selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le réducteur est un ion sulfite ou bisulfite.

7. Système d'authentification selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisé par le fait que le papier comprend du thiocyanate de potassium ou d'ammonium ou de sodium, que la composition d'authentification comprend du chlorure ou du sulfate de cuivre II et que la composition d'effacement comprend du sulfite de sodium.

8. Système d'authentification selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le complexant est l'ion thiocyanate, que les ions des métaux de transition sont des ions du fer, notamment du fer III et que la composition d'effacement comprend des ions fluorures.

9. Système d'authentification selon l'une des revendications 3 ou 8, caractérisé par le fait que le papier comprend du thiocyanate de potassium ou d'ammonium ou de sodium, que la composition d'authentification comprend du chlorure ferrique (à un pH inférieur ou égal à 3) et que la composition d'effacement comprend du fluorure de sodium.

10. Système d'authentification selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comporte en combinaison :

- un papier de sécurité comportant comme réactif (1) un indicateur coloré acido-basique incolore au pH du papier ,
- une composition d'authentification comprenant comme réactif (2) soit un acide soit une base afin d'obtenir l'indicateur sous sa forme colorée,
- une composition d'effacement comprenant soit une base soit un acide afin de réobtenir l'indicateur sous sa forme incolore.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 1979

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.5)
D,A	DE-C-397 363 (H.GRÄFE ET AL.) * le document en entier *		D21H21/46 B41M3/14
A	EP-A-0 174 885 (ARJOMARI-PRIOUX S.A.) * le document en entier *		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D21H C01C B41M
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 22 OCTOBRE 1992	Examineur SONGY Odile
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			

EPO FORM 1503 03-82 (P0402)