

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

N° 81 10827

②

⑤④ Papier fiduciaire comportant des marques d'authenticité et son procédé de vérification.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.⁸). B 44 F 1/12; C 09 C 1/22; G 07 D 7/00.

②② Date de dépôt..... 1^{er} juin 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : RFA, 30 mai 1980, n° P 30 20 653.2.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 49 du 4-12-1981.

⑦① Déposant : Société dite : GAO GESELLSCHAFT FUR AUTOMATION UND ORGANISATION
MBH, résidant en RFA.

⑦② Invention de : Wittich Kaule, Gerhard Schwenk et Gerhard Stenzel.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Bureau D. A. Casalonga, Office Josse et Petit,
8, av. Percier, 75008 Paris.

Papier fiduciaire comportant des marques d'authenticité et son procédé de vérification.

5 La présente invention concerne un papier fiduciaire comportant des marques d'authenticité sous forme de colorants ajoutés ou appliqués ayant des propriétés magnétiques.

10 Il est déjà connu d'imprimer des papiers fiduciaires, c'est-à-dire des billets de banque, des passeports, des documents et articles analogues avec des colorants magnétiques ou d'incorporer dans ces papiers des matières magnétisables. Des papiers fiduciaires préparés de cette façon peuvent être mesurés par des appareils automatiques après activation magnétique appropriée et leur authenticité peut être vérifiée. Comme 15 matières magnétisables appropriées on utilise de préférence des composés oxydés du fer comme l'oxyde ferrique γ ou l'oxyde ferröso-ferrique ou également les ferrites. Ces composés ont à chaque fois une teinte déterminée, les matières étant d'autant plus foncée que leurs propriétés magnétiques sont plus fortes (brevet allemand n° 843 660).

20 Bien que le finissage des papiers fiduciaires comportant des encres et/ou des marques d'authenticité magnétiques représente un progrès important dans le sens d'un billet de banque ou d'un papier fiduciaire certifié par les appareils automatiques, une vérification ou une évaluation des propriétés magnétiques d'un papier de sûreté selon les normes de sûreté 25 actuelle ne suffit plus. Ces derniers temps on tend de plus en plus pour cela à contrôler les billets de banque avec des rayons électromagnétiques non visibles et à effectuer ainsi certaines vérifications. Etant donné qu'une série d'encres d'impression utilisées pour l'impression des billets de banque 30 n'absorbent pratiquement pas dans la région IR du spectre optique, c'est-à-dire que dans cette région elles apparaissent "incoloré" (incolorés aux IR) ou "blanches" (blanches aux IR) on a déjà proposé d'irradier les billets de banque imprimés de ce genre avec la lumière IR et d'évaluer la partie du 35 rayonnement réémise. Avec ce procédé il est possible de caractériser l'état d'un billet de banque indépendamment des images imprimées, qui sont traversées par le rayonnement. Etant donné

que les salissures montrent dans la région IR du spectre les même propriétés optiques que pour l'irradiation avec la lumière visible, de cette façon le degré de salissure non influencé par chaque image imprimée peut être déterminé. Un procédé
5 d'essai de ce genre fait supposer que les papiers de sûreté comportent des impressions faites avec des encres d'impression déjà mentionnées, qui sont transparentes de façon appropriée dans la région IR du spectre.

On a également essayé de mettre au point des enductions magnétiques qui sont transparentes dans la région visible du
10 spectre, de sorte qu'une utilisation appropriée n'apparaisse pas particulièrement à l'oeil nu. Un faussaire pouvait éventuellement oublier des enductions de ce genre et ainsi rendre notoire un essai de fabrication (brevet britannique n° 1 514 758). Chez le spécialiste, on a sans doute envisagé que les matières
15 mentionnées ne soient ferro-magnétiques qu'aux très basses températures. Une utilisation de ces matières dans les encres magnétiques pour les papiers de sûreté paraît par conséquent judicieuse.

Il est connu en outre d'utiliser la semi-transparence
20 d'un grand nombre de matières magnétiques dans la région IR du spectre pour reconnaître des marques réfléchissantes placées sous un détecteur magnétique par un rayonnement approprié. La mise en place des informations sur un enregistreur laisse supposer toutefois qu'on a une matière magnétique ayant une
25 rémanence d'un ordre de grandeur déterminé. Les matériaux magnétiques connus, qui possèdent la rémanence exigée, restent en effet, appliqués en couches minces, sensiblement transparents dans la région IR du spectre, de sorte que par exemple un
30 élément réfléchissant le rayonnement IR, placé sous le détecteur, est encore décelable mais on ne peut pas parler dans ce cas là d'une non-coloration véritable aux IR, similaire à celle présente dans le support en papier, et c'est donc que cette dernière admet des mesures de la salissure (demande de brevet allemande à l'inspection publique n° 26 23 708).

35 En outre, d'après le brevet suisse n° 588 740, il est connu un feuillet magnétique avec lequel on peut se servir d'une propriété optique de l'enregistreur magnétique pour la

preuve d'authenticité. Mais là également il s'agit de matériaux magnétiques connus utilisés pour la fabrication des supports de données, qui ne présentent pas de propriétés optiques lesquelles sont la condition présumée pour résoudre le problème conforme à la
5 présente invention, et qui en particulier, ne sont pas suffisamment transparents dans la région IR.

En résumé il est par conséquent connu pour l'exécution d'essais déterminés, d'imprimer des papiers de sûreté avec des encres absorbant peu dans la région IR du spectre. Ces matières
10 ne présente toutefois aucune propriété magnétique. D'autre part il est connu de protéger les papiers de sûreté avec des matières magnétiques. Ces matières magnétiques absorbent cependant dans la totalité de la région spectrale optique jusque dans l'infrarouge d'une façon relativement forte. La combinaison des propriétés
15 magnétiques et de transparence soulève par conséquent des difficultés.

La présente invention a pour objet de créer un papier de sûreté comportant des marques d'authenticité sous la forme de colorants ajoutés ou appliqués, qui d'une part permettent une
20 vérification de ses propriétés de transparence aux IR, éventuellement également dans l'image imprimée, et d'autre part présentent des propriétés magnétiques, les deux essais étant sans influence l'un sur l'autre, mais pouvant être réalisés en le même point du papier de sûreté.

25 Selon la présente invention, cet objet est réalisé par le fait que les colorants absorbent le rayonnement infrarouge d'au moins une zone spectrale déterminée moins fortement, ou presque aussi fortement que le support en papier lui-même.

De préférence, les colorants présentent dans la région
30 IR du spectre "une fenêtre optique", c'est-à-dire que la transparence pour les rayons infra-rouges, ou bien le coefficient d'absorption, diminue au moins à la limite des courtes longueurs d'ondes de la région, brutalement jusqu'à presque la valeur du support en papier.

35 De préférence les colorants sont constitués par un composé de grenat ferri-magnétique de formule $M_3Fe_5O_{12}$, ou bien les colorants présentent un composé de ce genre, dans lequel M représente un ion métallique de bismuth ou de

terres rares. Bien entendu également des cristaux mixtes dérivés de ce composé peuvent être utilisés.

5 Pour améliorer la transparence dans la région visible du spectre optique, le fer (Fe) peut être substitué également en partie par d'autres éléments. Les colorants de ce genre peuvent ensuite être ajoutés d'une façon illimitée aux encres d'impression claires.

10 Ainsi des composés de grenat ferri-magnétiques ayant la formule générale $M_{3-2x}M'_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$ peuvent être utilisés; dans cette formule, x peut prendre les valeurs comprises entre 0 et 1,2; M est un métal des terres rares ou du bismuth, et M' représente le calcium, le magnésium, le strontium ou le baryum.

15 Ce grenat mixte a ainsi la structure YIG ou YAG connue depuis longtemps (grenat yttrium-fer ou respectivement grenat ittrium-aluminium) l'yttrium pouvant être substitué en partie ou en totalité par les éléments M et M' provenant des groupes de matières mentionnés, dans la mesure où l'élément fer constitutif du réseau est partiellement remplacé par du vanadium.

20 D'autres composés de grenat ferri-magnétiques ayant la formule générale $M_{3-x}M'_xFe_{5-x}M''O_{12}$ satisfont aux conditions de la présente invention; en outre, x peut prendre les valeurs comprises entre 0 et 3; M désigne un métal des terres rares ou également du bismuth; M' est un élément provenant du groupe calcium, strontium, baryum, magnésium, zinc, cadmium, et M'' est un élément provenant du groupe silicium, germanium, étain et tellure.

25 Ces composés correspondent à la structure YIG connue depuis longtemps (grenat yttrium-fer) où l'yttrium ici est substitué en totalité ou en partie par M et M' provenant des groupes de matières mentionnés et, pour la compensation de la charge, le fer est remplacé par un élément tétravalent M'' comme indiqué.

35 Enfin, les composés de grenat ayant la formule générale $M_3Fe_{5-x}M'_xO_{12}$ sont également appropriés, x pouvant prendre les valeurs comprises entre 0 et 5, M pouvant être un ion bismuth ou un ion métallique de terres rares, et M' désignant un élément provenant du groupe aluminium, gallium et indium.

Egalement ces composés dérivent de la structure YIG,

étant donné qu'ici l'yttrium peut être remplacé par les éléments M mentionnés et l'élément fer constitutif du réseau est substitué par les éléments trivalents M', comme mentionné.

Les grenats de fer mentionnés ci-dessus ont une
5 région fortement transparente aux IR, qui se situe sensiblement entre 0,7 et 10 μm .

En plus des composés de grenat sont également appropriés les composés ferro-magnétiques, qui sont classés dans la bibliographie technique sous le terme "aimant ferreux vert" à
10 cause de leur couleur verte. On peut citer parmi ces groupes le pigment borate de fer FeBO_3 , qui présente une transparence suffisante dans la région de 0,97 μm à 1,29 μm , et le fluorure de fer soluble FeF_3 , qui, dans la région de 0,7 μm à 2,5 μm , possède un coefficient d'absorption inférieur à 1 cm^{-1} .

15 Sont peu transparents aux IR, mais sont appropriés pour une série de papiers et sont conformes à l'invention dans le cadre de la présente définition, également des composés de la classe des ferrites. On peut citer $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ (lithium-ferrite) ou MgFe_2O_4 (magnésium-ferrite) qui, dans la zone de
20 5 μm environ, possèdent un coefficient d'absorption inférieur à 100 cm^{-1} ou 10 cm^{-1} , respectivement.

Les matières conformes à l'invention offrent également la possibilité d'un dosage avec des métaux des terres rares, où les ions incorporés dans le réseau hôte sont activés
25 dans la région visible du spectre et présentent dans la fenêtre optique une émission fluorescente à bandes fines. Ces bandes d'émission peuvent être mesurées quantitativement et représentent une autre marque d'authenticité précieuse du papier de sûreté.

30 Les matières mentionnées sont connues en soi. Elles sont utilisées sous forme de mono-cristaux, tels que laser à corps solide, modulateurs pour la lumière avec un effet d'échange magnétique-optique ou tels que des mémoires magnétiques (mémoires à bulles) et sont décrits par exemple dans le
35 brevet US 3 447 851 (modulateur) et dans le brevet US 3 480 877 (laser) et par Bobeck A.H., Della Torre E. "Magnetic Bubbles", New York 1975 (Bubbles). Les renseignements sur l'utilisation de ces matières sous forme de poudre comme pigments magnétiques transparents aux IR pour la protection des papiers de sûreté

ne sont pas à prendre dans la bibliographie.

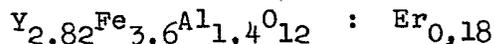
Avec la présente invention s'offre la possibilité intéressante, pour les papiers de sûreté, de mesurer leurs propriétés magnétiques tout en conservant l'image imprimée usuelle transparente aux IR. Ainsi des combinaisons avantageuses sont rendues possibles, par exemple une fluorescence spéciale dans la région de la fenêtre IR et les propriétés magnétiques peuvent être mesurées en même temps, les deux sur seulement une matière de marquage unique. Egalement la fabrication du papier de sûreté protégé approprié est de ce fait simplifiée.

Les colorants peuvent être mélangés par exemple avec une encre pour l'impression en taille douce préparée selon le procédé classique. Il est également possible d'enduire avant un fil de sûreté incorporé dans le papier de sûreté avec le colorant ou de teindre les fibres mélangées incorporées dans la pâte à papier avec la matière conforme à la présente invention.

La préparation d'un composé de grenat approprié pour les papiers de sûreté conformes à la présente invention est décrite ci-après dans les deux exemples.

20 Exemple n° 1

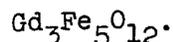
On prépare un grenat mixte erbium-yttrium activé-aluminium/fer suivant :



Pour cela on remplit soigneusement un creuset d'oxyde d'aluminium avec 63,67 g d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 ; 6,88 g d'oxyde d'erbium Er_2O_3 , 57,5g d'oxyde de fer Fe_2O_3 , 14,3g d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , et 45 g de sulfate de sodium déshydraté Na_2SO_4 , et on porte au rouge à 1100°C pendant 14 heures. Après le refroidissement, le produit de la réaction est broyé, le fondant est éliminé par lavage à l'eau et le produit de réaction est ensuite séché à l'air à 100°C. Pour obtenir un grain aussi fin que possible la poudre est ensuite moulue dans un broyeur à boulets muni d'un agitateur. On obtient une poudre vert clair ayant une taille moyenne de grains de 1 μm , montrant une transparence suffisante dans la région IR et étant ferri-magnétique.

Exemple n° 2

On prépare un grenat gadolinium-fer de formule



On mélange intimement 108,75 g d'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 ; 79,8 g d'oxyde de fer Fe_2O_3 , et 70 g de sulfate de sodium Na_2SO_4 , puis on chauffe à l'air dans un creuset de corindon à 1000°C pendant 10 heures.

Après refroidissement, le produit fritté est broyé et porté au rouge à 1100°C pendant encore 10 heures.

5 Après le refroidissement et un nouveau broyage, le fondant sulfate de sodium Na_2SO_4 est éliminé par lavage à l'eau et la matière obtenue est moulue très finement dans un broyeur à boulets muni d'un agitateur.

Après la digestion avec de l'eau et de l'alcool, on 10 sèche la matière pendant 4 heures à 120°C.

On obtient une poudre verte ayant une taille moyenne des particules inférieure à 1 μm , montrant une transparence suffisante dans la région IR. Les propriétés ferri-magnétique de la poudre sont déterminées avec les dispositifs usuels, 15 par exemple avec des plaques magnétiques.

Par dopage avec l'erbium, on peut obtenir une émission fluorescente supplémentaire dans la région IR; à la place de 20 108,75 g d'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 , on n'en utilise pour cela dans la formule ci-dessus que 101,58 g, et ensuite on ajoute par mélange encore 7,65 g d'oxyde d'erbium Er_2O_3 . La poudre ainsi obtenue, identique aussi bien dans ses propriétés optiques que dans ses propriétés magnétiques à celle non dopée, présente toutefois une émission fluorescente supplémentaire à 25 1,5 μm pouvant être identifiée avec des dispositifs d'examen appropriés.

Maintenant on va décrire à titre d'exemple la préparation d'une couleur d'impression avec les colorants conformes à la présente invention.

100 g de résine d'alkyde, 20 g de naphténate de cobalt, 30 50 g de pâte à récurer, 190 g d'huile de lin, 160 g de résine maléique et 180 g d'huile à haut point d'ébullition sont mélangés intimement sur un mélangeur à trois cylindres. A ce vernis on ajoute 100 g du colorant selon l'exemple précédent et 100 g d'un pigment coloré pour obtenir une nuance déterminée, par 35 exemple : "Permanentgelb H10G", "Hansarot 3B", "Hostapermgrün 8G" ou "Hostapermblau AR" (tous étant des marques déposées de Fa. Hoechst). Le vernis, le pigment coloré et le colorant conforme à la présente invention sont mélangés intimement sur le

mélangeur à trois cylindres. Les encres d'impression obtenues sont appropriées pour le guillochage des billets de banque. Elles peuvent être utilisées dans tous les procédés d'impression servant à l'impression de sûreté, en particulier également dans l'impression en taille douce.

Un procédé d'examen préféré pour les papiers de sûreté comportant des marques d'authenticité conformes à la présente invention est la caractérisation, effectuée simultanément et au même endroit, du pouvoir d'aimantation et de la transparence aux IR, qui peut éventuellement encore être complétée par une mesure appropriée de l'absorption dans la région visible du spectre.

Des appareils d'examen appropriés pour la réalisation de ce procédé sont particulièrement connus.

Ainsi le brevet US n° 3 612 835 décrit déjà un palpeur avec lequel les propriétés magnétiques ainsi que l'absorption dans la région visible du spectre peuvent être mesurés simultanément et aux mêmes endroits. Pour cela, la fente de la tête magnétique est remplie avec une matière transparente qui va jusqu'à une photodiode à base de silicium incorporée à l'intérieur de la tête magnétique.

Avec de petites modifications ce palpeur peut être utilisé également comme appareil vérificateur pour le papier de sûreté conforme à la présente invention. Pour cela la matière transparente dans la région visible, placée dans la fente de l'aimant, est remplacée par une matière transparente aux IR, absorbant dans le visible, par exemple des verres comme le verre portant la marque déposée "Schott RG 1000" ou le silicium ou le germanium. Ces matières ne sont pas transparentes dans la région visible sous les épaisseurs avec lesquelles elles sont utilisées, mais elles possèdent une fenêtre de transparence élevée dans la région IR à partir des longueurs d'ondes de 1,1 μm ou de 1,6 μm .

Pour adapter le détecteur à la région spectrale placée différemment, le photo-élément au silicium, prévu dans le brevet US n° 3 612 835, est remplacé éventuellement par un photodétecteur sensible également aux IR de grandes longueurs d'ondes, par exemple une photo-résistance au PbS.

Comme source d'éclairage on peut utiliser par exemple une lampe à incandescence.

5 Le palpeur ainsi monté saisit dans la région de la fente de la culasse, l'aimantation et l'absorption IR. Avec le système électronique d'évaluation on détermine si aussi bien le pouvoir d'aimantation que la transparence aux IR sont présents sur le point mesuré

10 L'exemple décrit précédemment ne doit être limité en aucune façon au domaine d'applications de la présente invention. Souvent sont considérées comme faisant partie de la présente invention, toutes celles des matières qui d'une part présentent une fenêtre hautement transparente dans la région IR et d'autre part montrent des propriétés ferro ou ferri-magnétiques. Des matières de ce genre peuvent également être choisies à partir
15 des groupes des orthoferrites avec terres rares, des perovskites de fer avec terres rares et également des ferrites avec des métaux alcalino-terreux, après réalisation des essais appropriés.

REVENDEICATIONS

1. Papier fiduciaire comportant des marques d'authenticité sous forme de colorants ayant des propriétés magnétiques, ajoutés au, ou appliqués sur, le support en papier, caractérisé par le fait que le colorant absorbe le rayonnement infra-rouge au moins d'une région spectrale déterminée moins fortement, ou presque aussi fortement, que le support en papier lui-même.

2. Papier fiduciaire selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la courbe de transparence pour les rayons infra-rouges (IR) se modifie à la limite des courtes longueurs d'ondes de la région du spectre, avec une structure caractéristique.

3. Papier fiduciaire selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le colorant est constitué par un

composé de grenat ferri-magnétique de formule générale :

$M_{3-2x}M'_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$, où x peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 1,2; M est un métal des terres rares ou du bismuth, et en outre M' est un élément provenant du groupe calcium, magnésium, strontium et baryum.

4. Papier fiduciaire selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le colorant est constitué par un composé de grenat ferri-magnétique de formule générale:

$M_{3-x}M'_xFe_{5-x}M''_xO_{12}$, où x peut prendre les valeurs de 0 à 3; M est un métal des terres rares ou du bismuth, en outre M' est un élément provenant du groupe calcium, strontium, baryum, magnésium, zinc, cadmium, et M'' est un élément provenant du groupe silicium, germanium, étain et tellure.

5. Papier fiduciaire selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le colorant est constitué par un

composé de grenat ferri-magnétique de formule générale:

$M_3Fe_{5-x}M'_xO_{12}$, où x peut prendre les valeurs de 0 à 5; M est un métal des terres rares ou du bismuth, et M' est un élément provenant du groupe aluminium, gallium et indium.

6. Papier fiduciaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la région de faible absorption dans l'IR est comprise entre 0,7 et 10 μ m.

7. Papier fiduciaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les composés

de grenat sont dopés avec des métaux des terres rares et présentent après excitation une émission à bandes fines.

8. Papier fiduciaire selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le colorant est constitué par un composé ferro-magnétique vert.

9. Papier fiduciaire selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le composé ferro-magnétique vert est le borate de fer FeBO_3 .

10. Papier fiduciaire selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le composé ferro-magnétique vert est le fluorure de fer FeF_3 .

11. Papier fiduciaire selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le colorant est constitué par un composé appartenant au groupe des ferrites.

12. Papier fiduciaire selon la revendication 11, caractérisé par le fait que le composé appartenant au groupe des ferrites est $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ (lithium-ferrite).

13. Papier fiduciaire selon la revendication 11, caractérisé par le fait que le composé appartenant aux ferrites est MgFe_2O_4 (magnésium-ferrite).

14. Papier fiduciaire selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, caractérisé par le fait que la région de faible absorption dans l'IR est comprise entre 0,7 et 10 μm .

15. Procédé de vérification pour un papier fiduciaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le pouvoir d'aimantation et la non existence ou l'existence d'absorption dans la région infra-rouge du spectre optique sont vérifiées au même endroit du papier de sûreté et éventuellement simultanément.

16. Procédé de vérification pour un papier fiduciaire selon la revendication 15, caractérisé par le fait que l'absorption dans la région visible du spectre optique est déterminée en plus au même endroit du papier de sûreté et éventuellement simultanément.

17. Procédé de vérification pour un papier fiduciaire selon la revendication 15, caractérisé par le fait qu'une émission lumineuse est déterminée au même endroit du papier de sûreté et éventuellement simultanément.