



(11) **EP 3 172 379 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
30.01.2019 Bulletin 2019/05

(51) Int Cl.:
D21H 17/34 (2006.01) D21H 21/06 (2006.01)
D21H 21/18 (2006.01) D21H 21/40 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **15741536.5**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2015/066668

(22) Date de dépôt: **21.07.2015**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2016/012461 (28.01.2016 Gazette 2016/04)

(54) **FEUILLE DE SECURITE RESISTANTE AU FROISSEMENT ET AU PLI MARQUE**

GEGEN REIBEN UND KNAUTSCHEN RESISTENTE SICHERHEITSFOLIE
SECURITY SHEET RESISTANT TO CRUMPLING AND HARD CREASING

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorité: **25.07.2014 FR 1457239**

(43) Date de publication de la demande:
31.05.2017 Bulletin 2017/22

(73) Titulaire: **Oberthur Fiduciaire SAS**
75008 Paris (FR)

(72) Inventeur: **SARRAZIN, Pierre**
38400 Saint Martin d'Hères (FR)

(74) Mandataire: **Nony**
11 rue Saint-Georges
75009 Paris (FR)

(56) Documents cités:
WO-A1-2014/083527 WO-A2-2008/152299

EP 3 172 379 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne une feuille de sécurité résistante au froissement et au pli marqué, son procédé de fabrication et un document de sécurité comprenant cette feuille. Au sens de l'invention « résistante au froissement et au pli marqué » signifie que la feuille ne subit quasiment pas l'impact d'un froissement et d'un pli marqué grâce à une rigidification contrôlée du substrat cellulosique.

[0002] Actuellement, de nombreux documents de sécurité, tels que des billets de banque ou des documents d'identité, comprennent des supports en papier ou substrats cellulosiques.

[0003] Un inconvénient des supports en papiers utilisés est qu'ils résistent mal au froissement et aux plis marqués. Ainsi, les zones froissées ou pliées présentent des plis marqués, irréversibles, qui résistent mal à la salissure, de sorte que ces zones froissées sont affaiblies et donnent souvent lieu à des déchirures.

[0004] Ceci est particulièrement désavantageux dans le cas de documents qui, lors de leur manipulation, sont fréquemment pliés ou froissés, comme par exemple des billets de banque, la présence de plis marqués les fragilisant et réduisant leur durée de vie, et rendant leur traitement automatisé malaisé, par exemple lors des vérifications d'authenticité ou d'usure sur machine de tri.

[0005] On connaît du document US 2004/0023008, des feuilles de sécurité, notamment des billets de banque, résistantes aux effets de la circulation, mettant en oeuvre des polyuréthanes et une résine poly(aminoamide-épichlorhydrine), comme agent de résistance à l'humidité. Cependant, ce document ne fait état ni d'agrégats de polymère(s) ni d'agent de floculation cationique. Au contraire, le polyuréthane est réticulé. De plus, le procédé proposé dans ce document relève du traitement de surface.

[0006] En outre, il existe un besoin pour améliorer la résistance des feuilles produites par le procédé décrit dans ce document aux effets de la circulation et en particulier, leurs résistances au froissement, au pli marqué et à la salissure.

[0007] Le traitement en masse du papier est une des solutions qui peut être envisagée pour améliorer la résistance au froissement.

[0008] En effet, comme détaillé ci-après, l'emploi de la floculation, avant la formation de la feuille, permet de former un réseau global fibres - agent de floculation - polymère *via* la formation de liaisons rendues possible grâce à la présence de l'agent de floculation. Autrement dit, la floculation du polymère a lieu directement sur les fibres grâce à la présence de l'agent de floculation. Il n'y a donc pas de formation préalable de floculats de polymères avant la mise en contact avec les fibres.

[0009] Ainsi, le document WO 2008/152299 décrit des feuilles de sécurité comprenant un polymère anionique présentant une température de transition vitreuse supérieure à -40 °C et un agent de floculation cationique, présentant une bonne résistance au froissement.

[0010] Or, il a pu être constaté que la floculation de dispersions polymériques anioniques telle que proposée dans WO 2008/152299, entraînent une diminution de certaines propriétés mécaniques telles que la résistance aux tractions, notamment les longueurs de rupture, sèches et humides, par rapport à un papier standard.

[0011] Le document WO 2014/083527 décrit des feuilles de sécurité comprenant un polyuréthane présentant une élongation à la rupture supérieure à 600 %, et un agent de floculation cationique, présentant une bonne résistance au froissement ainsi que des bonnes propriétés mécaniques telles que la résistance aux tractions, notamment les longueurs de rupture, sèches et humides, la résistance au double-pli ou encore à la déchirure.

[0012] Toutefois, l'amélioration des propriétés mécaniques de ces feuilles de sécurité, notamment celles décrites dans les demandes WO 2008/152299 et WO 2014/083527, entraîne une diminution de la rigidité. En outre, ces feuilles ne sont pas entièrement satisfaisantes en termes de résistance à la salissure.

[0013] Certains procédés sont par ailleurs connus pour augmenter la rigidité des feuilles de sécurité. Par exemple, EP 1 466 755 et EP 1 466 756 décrivent des feuilles de sécurité dont la rigidité est augmentée sur les coins grâce à des filigranes spécifiques. Néanmoins, ces procédés ne sont pas économiquement très attractifs et plus important encore, ils ne permettent pas de traiter la totalité du substrat cellulosique.

[0014] Il existe donc un besoin de fournir une feuille de sécurité qui présente une amélioration de sa rigidité sur la totalité du substrat cellulosique et de sa résistance à la salissure tout en conservant ses propriétés mécaniques telles que la résistance aux tractions, notamment les longueurs de rupture, sèches et humides et la résistance au double-pli, et une bonne résistance au froissement.

[0015] En effet, un apport de rigidité, par exemple d'au moins 20 %, aux feuilles de sécurité permettrait de diminuer encore plus l'impact mécanique de la circulation (froissements, plis...) sur le papier. Quant à la diminution de l'impact physico-chimique de la circulation tel que la salissure, le froissement ou le pliage marqué sur le papier, elle permettrait de réduire le rejet par les machines automatiques de tri. En effet, le froissement, le pliage marqué et la prise de salissure d'un papier billet de banque entraînent une baisse de sa rigidité ainsi qu'un grand nombre de rejets en machines automatiques de tri. En effet, des études montrent que la principale cause de rejet des billets de banque en début de circulation, notamment jusqu'aux trente premiers pourcents de la durée de vie d'un billet de banque, avant la salissure et les déchirures, est la présence de plis marqués qui perturbent les capteurs et peuvent donc être interprétés comme

des déchirures ou perforations, devant la salissure et les déchirures.

[0016] De manière inattendue, les inventeurs ont constaté qu'un tel objectif pouvait être atteint sous réserve d'associer une dispersion anionique d'au moins un polymère présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C, et une quantité efficace d'un agent de floculation cationique lors de la fabrication d'une feuille de sécurité.

[0017] Par « *dispersion anionique* », on entend une suspension aqueuse de particules présentant une charge de surface anionique. Ladite charge de surface est soit intrinsèquement présente dans le polymère, soit est apportée par un composé tensioactif (ou surfactant) utilisé lors de la formation desdites particules. Ainsi, le polymère selon la présente invention peut être anionique ou non. De préférence, ladite charge de surface est apportée par un composé tensioactif (ou surfactant) utilisé lors de la formation desdites particules. Le terme « *dispersion* » est ici utilisé de façon générique et peut donc également désigner une émulsion.

[0018] Ainsi, la présente invention décrit une feuille de sécurité résistante au froissement comprenant au moins :

- des fibres,
- des agrégats de polymère(s) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 0 °C, et
- une quantité efficace d'un agent de floculation cationique, dit agent principal.

[0019] En particulier, la présente invention concerne une feuille de sécurité résistante au froissement comprenant au moins :

- des fibres,
- des agrégats de polymère(s) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C, et
- une quantité efficace d'un agent de floculation cationique, dit agent principal.

[0020] Par « *agrégats de polymère(s)* », on désigne les flocs formés par la mise au contact de la dispersion anionique de polymère(s) avec les fibres et l'agent de floculation. La floculation de la dispersion anionique de polymère(s) se produit ainsi dès le mélange de la dispersion anionique de polymère(s) avec les fibres et l'agent de floculation. Les agrégats sont ainsi conservés au sein de ce mélange à qui on fait ensuite subir les étapes successives courantes du procédé papetier, à savoir l'égouttage, le pressage et le séchage. Sous l'effet desdites étapes courantes du procédé papetier et notamment par la disparition de l'eau, lesdits agrégats de polymère(s) sont ainsi dispersés au sein du réseau formé par les fibres et l'agent de floculation.

[0021] Ainsi, la présente invention décrit une feuille de sécurité résistante au froissement comprenant au moins :

- des fibres,
- des agrégats de polymère(s) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 5 °C, et
- une quantité efficace d'un agent de floculation cationique, dit agent principal, lesdits agrégats de polymère(s) étant répartis au sein du réseau formé par les fibres et l'agent de floculation.

[0022] Plus particulièrement, la présente invention décrit une feuille de sécurité résistante au froissement comprenant au moins :

- des fibres,
- des agrégats de polymère(s) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C, et
- une quantité efficace d'un agent de floculation cationique, dit agent principal, lesdits agrégats de polymère(s) étant répartis au sein du réseau formé par les fibres et l'agent de floculation.

[0023] Selon un mode de réalisation de l'invention, ladite feuille comprend en outre un agent de floculation cationique annexe, dit agent secondaire, en une quantité comprise entre 0,1 % et 0,5 % en poids sec par rapport au poids sec total en fibres et polymère(s).

[0024] Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux lorsque la proportion en polymère(s) en poids sec par rapport au poids total des fibres en sec est élevée, en particulier lorsqu'elle dépasse 20 % en poids sec par rapport au poids total des fibres, car la présence de l'agent de floculation cationique secondaire permet de parfaire la floculation du ou des polymère(s).

[0025] Plus particulièrement, la présente invention concerne une feuille de sécurité résistante au froissement et au pli marqué comprenant au moins :

- des fibres,
- des agrégats de polymère(s) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C, dans une proportion comprise entre 1 % et 40 % en poids sec, par rapport au poids sec total en fibres et polymère(s), et

- un agent de floculation cationique, dans une proportion comprise entre 0,5 % et 5 % en poids sec, par rapport au poids sec total en fibres et polymère(s).

[0026] La Demanderesse a trouvé, comme illustré dans les exemples ci-après, que la présence d'agrégats de polymère(s) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C et d'agent(s) de floculation dans la composition de la feuille selon l'invention permettait d'améliorer de façon significative sa rigidité sur la totalité du substrat cellulosique et la résistance à la salissure tout en conservant une bonne résistance aux tractions, notamment aux longueurs de rupture, sèches et humides, à l'état humide et au double-pli, et une bonne résistance au froissement et à la déchirure de ladite feuille.

[0027] Au cours des expériences qu'elle a menées, la Demanderesse a trouvé que seules les feuilles comportant des agrégats de polymère(s) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C présentaient une bonne rigidité et une résistance à la salissure tout en conservant d'excellentes caractéristiques de résistance au froissement, aux tractions sèches et humides et au double-pli.

[0028] En vue de mettre en lumière l'intérêt de la floculation, telle que mise en oeuvre dans le cadre de la présente invention, une description de ce phénomène est présentée ci-dessous, sans que celle-ci ne lie les inventeurs à cette théorie.

[0029] Le phénomène de floculation se traduit chimiquement par la formation en milieu aqueux de liaisons électrostatiques entre un composé chimique présentant des groupements ionisés, à savoir dans le cadre de l'invention la dispersion anionique de polymère(s) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C, et un agent de floculation présentant des groupements ionisés de charge opposée à celle du composé chimique. L'agent de floculation forme des liaisons atomiques faibles (de l'ordre de 5 kJ/mol) avec le composé chimique selon un processus d'interactions chimiques se déroulant dans des conditions douces (par exemple, à température ambiante) et obligatoirement en milieu solvaté (par exemple l'eau).

[0030] Dans le cadre de la présente invention, à savoir mettant en oeuvre une dispersion anionique de polymère(s) et un agent de floculation cationique, la floculation se déroule en trois étapes :

- adsorption de l'agent de floculation sur les charges anioniques des fibres,
- adsorption d'une partie des particules anioniques formant la dispersion anionique de polymère(s) sur les charges cationiques de l'agent de floculation, puis
- agrégation des particules par coalescence due à la diminution des charges anioniques de surface des particules et l'apparition de liaisons de Van der Waals lors des étapes courantes du procédé papetier, à savoir l'égouttage, le pressage et le séchage.

[0031] Selon un mode de réalisation particulier, on introduit la dispersion anionique de polymère(s) en dernier lieu, après avoir introduit les fibres et l'agent de floculation.

[0032] Ainsi, la floculation aboutit à une répartition inhomogène d'agrégats de polymères(s) entrelacés dans le réseau formé par les fibres et l'agent de floculation. Le système de floculation est employé pour un traitement en masse (en volume) de la feuille et s'effectue donc en partie humide (période pendant laquelle les fibres sont dispersées dans l'eau, formant alors une suspension fibreuse), avant la formation de la feuille.

[0033] Ainsi, les agrégats de particules sont répartis dans les interstices laissés vacants entre les fibres durant la formation de la feuille. Ces interstices n'étant plus accessibles après égouttage, pressage et séchage de la feuille car comblés par lesdits agrégats. Selon un mode de réalisation particulier, lesdits agrégats ont de préférence des propriétés hydrophobes et/ou oléophobes, de sorte que la pénétration de la salissure est moindre et que la feuille présente donc une meilleure résistance à la salissure.

[0034] Avant la formation de la feuille selon l'invention, il y a, en plus des liaisons entre les particules anioniques du polymère et les charges cationiques de l'agent de floculation, formation de liaisons entre les charges anioniques de la cellulose et les charges cationiques de l'agent de floculation. Il se forme ainsi un réseau global (fibres - agent de floculation - polymère) qui est conservé lors de la formation de la feuille de papier, ce qui explique l'amélioration de la rigidité sur la totalité du substrat cellulosique.

[0035] Par ailleurs, comme évoqué ci-dessus, la résistance à la salissure peut également être améliorée de par la nature chimique des agrégats de polymère(s), en particulier lorsqu'ils présentent un caractère hydrophobe et/ou oléophobe.

[0036] Selon une variante de la présente invention, lorsque les fibres mises en oeuvre présentent une charge négative de surface faible, ces dernières peuvent être préalablement traitées pour favoriser la fixation de l'agent de floculation cationique. On peut alors dire que l'on ajoute une étape préalable d'« anionisation » des fibres. De telles fibres peuvent être des fibres de coton. A titre indicatif, les fibres cellulosiques de bois ne présentent pas en général cette faible charge négative de surface. Elles peuvent toutefois également faire l'objet de ce traitement préalable, le cas échéant.

[0037] Selon cette variante, cette étape préalable peut consister en l'ajout de dérivés cellulosiques comme la car-

boxyméthylcellulose (CMC). De tels polymères aptes à augmenter la charge négative de surface de fibres peuvent être en tout état de cause choisis parmi des polymères anioniques solubles dans l'eau et présentant une affinité avec la cellulose.

[0038] Ainsi, selon cette variante, la floculation se déroule en quatre étapes :

- 5
- adsorption sur les fibres d'un polymère anionique, ayant une affinité avec les fibres, tel que la CMC,
 - adsorption de l'agent de floculation sur les charges anioniques des fibres,
 - adsorption d'une partie des particules anioniques formant la dispersion anionique de polymère(s) sur les charges cationiques de l'agent de floculation, puis
- 10
- agrégation des particules par coalescence due à la diminution des charges anioniques de surface des particules et l'apparition de liaisons de Van der Waals lors des étapes courantes du procédé papetier, à savoir l'égouttage, le pressage et le séchage.

[0039] En vue de bien distinguer ce phénomène de floculation de la réticulation, qui intervient notamment lors d'un procédé de couchage, la Demanderesse a jugé utile de décrire ci-après le phénomène de réticulation.

[0040] Contrairement au phénomène de floculation, le phénomène de réticulation se traduit chimiquement par la formation de liaisons covalentes entre deux entités : un composé chimique et un réticulant.

[0041] Le réticulant, composé de groupements réactifs, forme des liaisons atomiques fortes (de l'ordre de 500 kJ/mol) avec certains groupements du composé chimique selon un processus de réaction chimique se déroulant sous des conditions énergétiques spécifiques (température, pression, radiation...). Les liaisons formées sont réparties de façon homogène. Elles sont permanentes et résistantes ce qui confère au mélange composé/réticulant de la rigidité et une stabilité dimensionnelle homogène, propriétés qui sont à l'opposé de celles recherchées pour une feuille de sécurité visée par l'invention qui doit être souple et résistante.

[0042] La floculation présente l'avantage d'apporter de la rigidité sur la totalité du substrat cellulosique, en particulier grâce à la bonne répartition des agrégats de polymère(s) dans le substrat. Il est d'ailleurs à noter que de grandes quantités de polymère(s) ne sont pas nécessaires pour atteindre cette amélioration de la propriété de rigidité.

[0043] A titre comparatif, le surfaçage par un même polymère, présente quant à lui l'inconvénient de conduire à une structure en couche cassante, qui résiste mal à la circulation, notamment au froissement.

[0044] De plus, un tel traitement en masse permet d'envisager un traitement additionnel en surface, notamment un traitement protecteur, par exemple de type anti-salissure et/ou traitement par impression, sur la feuille de sécurité obtenue selon le procédé de l'invention. Par contraste, les traitements de surface ne permettent pas aussi facilement de procéder à un traitement additionnel en surface pour des raisons évidentes d'affinités des surfaces entre elles et de modification des propriétés apportées par le premier traitement de surface, qui doivent être préalablement prises en compte.

[0045] Selon un autre de ses aspects, la présente invention décrit un procédé de fabrication consistant à former ladite feuille par voie humide à partir d'une suspension aqueuse comprenant au moins :

- 35
- des fibres,
 - une dispersion anionique d'au moins un polymère présentant une température de transition vitreuse supérieure à
- 40
- 0 °C, de préférence supérieure à 5 °C, et
 - une quantité efficace d'un agent de floculation cationique, dit agent principal, puis à égoutter, presser et sécher ladite feuille.

[0046] Ainsi, la présente invention concerne un procédé de fabrication consistant à former ladite feuille par voie humide à partir d'une suspension aqueuse comprenant au moins :

- 45
- des fibres,
 - une dispersion anionique d'au moins un polymère présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C, et
- 50
- une quantité efficace d'un agent de floculation cationique, dit agent principal, puis à égoutter, presser et sécher ladite feuille.

[0047] Selon encore un autre de ses aspects, la présente invention concerne une feuille de sécurité résistante au froissement et au pli marqué comprenant des fibres, obtenue par traitement en masse desdites fibres par un système de floculation, ledit système de floculation comprenant une dispersion anionique d'au moins un polymère présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C et un agent de floculation cationique.

[0048] Selon encore un autre de ses aspects, l'invention concerne une feuille de sécurité résistante au froissement comprenant des fibres, lesdites fibres comprenant en masse des agrégats de particules formés suite à la floculation

d'une dispersion anionique d'au moins un polymère présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C, et d'un agent de floculation cationique.

Fibres

5

[0049] Comme précisé ci-dessus, la feuille de sécurité selon l'invention comprend des fibres.

[0050] Dans la présente demande, l'expression « *poids total des fibres* » doit être comprise comme signifiant « *poids total des fibres en sec* », sauf indication contraire.

10

[0051] Selon un mode de réalisation de l'invention, les fibres entrant dans la composition de la feuille comprennent des fibres naturelles.

[0052] Parmi les fibres naturelles, on peut citer les fibres cellulosiques, telles que les fibres de bois, par exemple d'eucalyptus, de résineux ou leur mélange, de coton, de bambou, de viscose, de paille, d'abaca, d'asparto, de chanvre, de jute, de lin, de sisal ou leurs mélanges.

[0053] Les fibres peuvent être blanchies, semi-blanchies ou non blanchies.

15

[0054] De préférence, les fibres entrant dans la composition de la feuille comprennent des fibres cellulosiques, en particulier des fibres de coton.

[0055] Selon une variante, les fibres comprennent des fibres préalablement anionisées par des polymères aptes à augmenter la charge négative de surface des fibres tels que des polymères anioniques solubles dans l'eau et présentant une affinité avec la cellulose. Selon cette variante, de tels polymères anioniques peuvent être choisis parmi des dérivés cellulosiques comme la carboxyméthylcellulose (CMC).

20

[0056] En particulier, lesdites fibres cellulosiques sont présentes en une proportion supérieure à 60 % en poids sec par rapport au poids sec total en fibres et polymère(s), en particulier en une proportion supérieure à 70 %.

[0057] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, lesdites fibres cellulosiques représentent au moins 70 % en poids sec de la quantité totale de fibres.

25

[0058] En particulier, lesdites fibres cellulosiques sont des fibres de coton et représentent au moins 70 % en poids sec de la quantité totale de fibres.

[0059] De préférence, selon un autre mode de réalisation de l'invention, les fibres entrant dans la composition de la feuille peuvent comprendre des fibres synthétiques.

30

[0060] Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux, car il permet d'améliorer encore les propriétés de résistance à la déchirure de la feuille selon l'invention.

[0061] En effet, au cours de ses recherches, la Demanderesse a trouvé que, de façon surprenante, l'utilisation de fibres synthétiques, généralement utilisées afin de renforcer le papier, présentait un effet synergique avec l'utilisation selon l'invention d'un polymère présentant une Tg spécifique. En effet, la Demanderesse a mesuré que les feuilles contenant des fibres synthétiques, tout en étant rigide et en conservant une résistance au froissement et à la salissure élevée, présentaient de plus une résistance à la déchirure particulièrement élevée. La résistance à la déchirure des feuilles selon ce mode de réalisation particulier de l'invention est supérieure à la résistance à la déchirure des feuilles selon l'invention dépourvues de fibres synthétiques ainsi qu'à la résistance à la déchirure de feuilles comprenant des fibres synthétiques mais pas d'agrégats de polymère(s).

35

[0062] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les fibres synthétiques sont en une proportion comprise entre 5 % et 30 % en poids sec par rapport au poids sec total en fibres et polymère(s), et mieux comprise entre 10 % et 15 %.

40

[0063] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la feuille comprend des fibres de coton en une proportion d'au moins 70 % en poids sec par rapport au poids total des fibres et des fibres synthétiques en une proportion comprise entre 10 % et 30 % en poids sec par rapport au poids total des fibres, la somme totale des fibres de coton et des fibres synthétiques étant égale à 100.

45

[0064] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, lesdites fibres synthétiques sont choisies parmi les fibres de polyester, de polyamide, de rayonne et de viscose, de préférence ce sont des fibres de polyamide et/ou des fibres de polyester. Il peut s'agir, par exemple de fibres de polyamide 6-6 ou de fibres de polyester commercialisées par la société Kuraray sous le nom commercial EP133®.

50

Polymère présentant une Tg supérieure à 23 °C

[0065] Une feuille de sécurité selon l'invention comprend en outre au moins des agrégats de polymère(s) présentant une température de transition vitreuse (Tg) supérieure à 23 °C.

55

[0066] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les polymère(s) utilisé(s) dans le cadre de la présente invention présentent une température de transition vitreuse supérieure à 35 °C, et mieux supérieure à 40 °C.

[0067] Ces polymères sont qualifiés de « rigides » dans le cadre de la présente invention.

[0068] On entend par « *température de transition vitreuse* », la température au-dessous de laquelle le polymère est rigide. Lorsque la température augmente, le polymère passe par un état de transition qui permet aux chaînes macro-

moléculaires libres des domaines amorphes de glisser les unes par rapport aux autres et le polymère se ramollit.

[0069] La mesure de la température de transition vitreuse peut être effectuée par calorimétrie différentielle à balayage (« *Differential Scanning Calorimetry* » en anglais, ou « *DSC* »).

5 **[0070]** Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les polymère(s) peuvent être présents en une proportion comprise entre 1 % et 40 % en poids sec, en particulier entre 2 % et 25 % en poids sec, et de préférence entre 2 % et 15 % en poids sec, par rapport au poids sec total en fibres et polymère(s).

[0071] En particulier, le ou les polymère(s) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C sont choisis parmi les polyacryliques, les polyacrylates, les polyacrylamides, les polystyrènes, les polyuréthanes, les polyvinyliques, les polyéthylènes, et leurs mélanges.

10 **[0072]** Selon un mode de réalisation préféré, le ou les polymère(s) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C sont choisis parmi les polymères acryliques (ou polyacryliques), c'est-à-dire les homopolymères ou les copolymères comprenant au moins un monomère acrylique, à savoir les homopolymères acryliques ou les copolymères acryliques.

[0073] A titre de copolymères acryliques, peuvent notamment être cités :

- 15
- les vinyl-acryliques, par exemple le produit Orgal VA-HP commercialisé par la société Organik Kimya (Tg = +41 °C),
 - les styrène-acryliques, par exemple le produit Acronal DS2416 commercialisé par la société BASF (Tg = +38 °C), et
 - les polyuréthane-acryliques, par exemple le produit Joncryl U6336 commercialisé par la société BASF (Tg = +40 °C).

20 **[0074]** De préférence, le ou les polymère(s) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C sont choisis parmi les homopolymères acryliques.

[0075] De tels polymères sont disponibles en dispersion anionique, par exemple :

- 25
- auprès de la société Tanatex Chemicals, sous la dénomination Edolan AH (Tg = +36 °C),
 - auprès de la société Organik Kimya, sous la dénomination Orgal NA 302 (Tg = +26 °C),
 - auprès de la société Icap Sira, sous la dénomination Acrilem 7105 (Tg = +50 °C), et
 - auprès de la société BASF, sous la dénomination Acronal DS 2416 (Tg = +38 °C).

30 **[0076]** Le ou les polymère(s) peuvent être non réticulables, réticulables à l'aide d'un réticulant externe ou encore auto-réticulables.

[0077] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les polymère(s) sont auto-réticulables. Ainsi, comme cela ressort ci-après en lien avec la description du procédé, l'étape de séchage peut conduire à une réticulation des polymères, dans une étape ultérieure à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

35 **[0078]** Selon l'invention, la dispersion anionique du ou des polymère(s) est monophasique ou multiphasique. Une dispersion multiphasique correspond notamment à des particules coeur-écorce (« *core-shell* ») comprenant deux types de polymères dont au moins le plus abondant (le coeur) est un polymère rigide considéré selon l'invention. Le ou les autre(s) polymère(s) peut (peuvent) avoir une autre fonctionnalité que l'apport de rigidité, il(s) peut (peuvent) notamment être utilisé(s) en tant que réticulant et/ou liant.

40 **Agent de floculation**

[0079] Une feuille de sécurité selon l'invention comprend en outre au moins une quantité efficace d'un agent de floculation cationique, dit agent principal.

45 **[0080]** Au sens de la présente invention, on entend par « *quantité efficace* », la quantité en agent de floculation cationique avantageusement nécessaire pour permettre à la dispersion anionique du polymère de floculer. Cette quantité en agent de floculation cationique est à considérer au regard du ou des polymère(s) associé(s) et peut par conséquent varier d'un polymère à un autre. A partir de ses connaissances générales, l'homme du métier est apte à ajuster la quantité en agent de floculation cationique nécessaire pour permettre la floculation du ou des polymère(s).

50 **[0081]** De préférence, l'agent de floculation cationique, dit agent principal, est présent en une quantité comprise entre 0,5 % et 5 % en poids sec, en particulier entre 1 % et 3 % en poids sec, par rapport au poids sec total en fibres et polymère(s).

[0082] L'agent de floculation cationique, dit agent principal, présent dans la feuille de sécurité selon l'invention est choisi parmi les polymères cationiques solubles dans l'eau, notamment parmi les polyacrylamides, les polyéthylèneimines, les polyvinylamines et leurs mélanges.

55 **[0083]** Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'agent de floculation cationique, dit agent principal, est une résine cationique. En particulier, cette résine est une résine polyamide-amine-épichloridrine, dite résine PAAE.

[0084] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'agent de floculation cationique, dit agent principal, est choisi parmi les polyacrylamides, les polyéthylèneimines, les polyvinylamines et leurs mélanges.

[0085] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la feuille de sécurité comprend, outre l'agent de floculation cationique, dit agent principal, décrit ci-dessus, un agent de floculation cationique annexe, dit agent secondaire.

[0086] Un tel agent de floculation cationique secondaire est présent en une quantité comprise entre 0,1 % et 0,5 % en poids sec par rapport au poids sec total en fibres et polymère(s).

5 [0087] De façon préférée, ledit agent de floculation cationique, dit agent secondaire, est choisi parmi les polyacrylamides, les polyéthylènimines, les polyvinylamines et leurs mélanges.

Élément de sécurité

10 [0088] Selon un mode de réalisation de l'invention, la feuille de sécurité comprend au moins un élément de sécurité.

[0089] En particulier, ledit élément de sécurité est choisi parmi les dispositifs optiquement variables (OVD), notamment les éléments à effet interférentiel, en particulier les éléments iridescents, les hologrammes, les cristaux liquides et les structures multicouches interférentielles. Ces éléments de sécurité peuvent être apposés sur des fils de sécurité, des foils, des patchs, des planchettes, des pigments ou fibres luminescents et/ou magnétiques et/ou métalliques, et leurs combinaisons. A titre d'autre élément de sécurité, on peut également citer les filigranes.

15 [0090] De plus, la feuille selon l'invention peut comporter un dispositif RFID (dispositif d'identification radio fréquence).

[0091] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la feuille de sécurité comprend au moins une zone dépourvue de fibres au moins partiellement, zone également appelée « fenêtré ».

20 [0092] Selon un autre mode de réalisation, la feuille de sécurité selon l'invention comprend un fil ou une bande de sécurité incorporé(e), notamment totalement ou partiellement, dans ladite feuille, et de préférence apparaissant dans au moins une fenêtré.

Charges minérales

25 [0093] Selon un mode de réalisation de l'invention, la feuille de sécurité comprend des charges minérales en une quantité de 1 % à 10 % en poids sec par rapport au poids sec total de la composition de la feuille.

[0094] En particulier, lesdites charges minérales sont présentes dans une proportion comprise entre 1 % et 5 % en poids sec par rapport au poids sec total de la composition de la feuille.

30 [0095] Ces charges sont choisies, par exemple, parmi le carbonate de calcium, le kaolin, le dioxyde de titane ou leurs mélanges.

Autres charges et adjuvants

35 [0096] La feuille de sécurité selon l'invention peut comprendre en outre des charges et adjuvants couramment utilisés dans le domaine papetier.

[0097] Il s'agit en particulier de charges synthétiques, d'agents de rétention et/ou d'agents de résistance à l'état humide.

[0098] Selon le mode de réalisation particulier exposé ci-dessus relatif à l'utilisation d'une composition fibreuse présentant une charge négative surfacique peu importante, notamment dans le cas d'une composition fibreuse comprenant des fibres de coton, la feuille de sécurité selon l'invention comprend en outre de la carboxyméthylcellulose (CMC).

40

Traitement supplémentaire

[0099] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la feuille de sécurité peut comprendre en outre un traitement supplémentaire, notamment une imprégnation, une couche de surfaçage externe, une enduction ou un couchage. Il peut s'agir d'un traitement externe.

[0100] Ces couches de surfaçage, revêtues sur au moins une face d'une feuille, sont bien connues de l'homme du métier et permettent, par exemple pour une couche à base d'un alcool polyvinylique, d'améliorer les propriétés de résistance au double-pli et à la traction de la feuille.

50 [0101] Selon un autre exemple, la feuille de sécurité selon l'invention peut comprendre une couche de surfaçage destinée à renforcer ses propriétés de durabilité, telle que par exemple une couche dont la composition est décrite dans la demande EP 1 319 104 et qui comprend un liant élastomère transparent ou translucide, tel qu'un polyuréthane, et une silice colloïdale.

55 [0102] Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, la feuille de sécurité selon l'invention comprend en outre une couche de surfaçage externe, de préférence à base d'un alcool polyvinylique, d'un polymère acrylique ou d'un liant élastomère transparent ou translucide, tel qu'un polyuréthane, et éventuellement une silice colloïdale.

Procédé de fabrication

[0103] L'invention concerne également un procédé de fabrication de la feuille de sécurité décrite ci-dessus.

[0104] Selon l'invention, le procédé de fabrication consiste à former ladite feuille par voie humide à partir d'une suspension aqueuse comprenant au moins :

- des fibres,
- une dispersion anionique d'au moins un polymère présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C, et
- une quantité efficace d'un agent de floculation cationique, dit agent principal, puis à égoutter, presser et sécher ladite feuille.

[0105] Selon l'invention, lesdites fibres, ladite dispersion anionique d'au moins un polymère présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C et ledit agent de floculation cationique, sont avantageusement mélangés en masse.

[0106] En particulier, lesdits agrégats de polymère(s) se forment par la mise au contact de la dispersion anionique de polymère(s) avec les fibres et l'agent de floculation.

[0107] Autrement dit, la présente invention est relative à un procédé de fabrication d'une feuille de sécurité résistante au froissement et au pli marqué comprenant au moins les étapes :

- (i) de mise en contact d'une dispersion anionique d'au moins un polymère présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C, avec des fibres et une quantité efficace d'un agent de floculation cationique pour former des agrégats de polymère(s) répartis sur lesdites fibres, puis
- (ii) d'égouttage, de pressage et de séchage.

[0108] Selon un mode de réalisation de l'invention, ladite suspension aqueuse comprend en outre un agent de floculation cationique annexe, dit agent secondaire, en une quantité comprise entre 0,1 % et 0,5 % en poids sec par rapport au poids sec total en fibres et polymère(s).

[0109] Le procédé de l'invention permet, grâce à l'utilisation de polymère(s) possédant une Tg particulière et d'agent(s) de floculation, de faire flocculer le ou les polymère(s) sur les fibres et d'obtenir une feuille de sécurité très rigide présentant des propriétés de résistance au froissement et à la salissure particulièrement élevées.

[0110] Selon l'invention, la dispersion anionique du ou des polymère(s) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C et l'agent de floculation cationique, dit agent principal, sont mélangés en masse dans la suspension fibreuse avant l'égouttage.

[0111] Ce procédé se distingue clairement d'un procédé de couchage.

[0112] Ainsi, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ladite suspension aqueuse est obtenue à partir d'un mélange de fibres et dudit agent de floculation cationique, dit agent principal, auquel on ajoute ladite dispersion anionique de polymère(s) et éventuellement ledit agent de floculation cationique, dit agent secondaire, avant de procéder à la formation de ladite feuille.

[0113] Ce mode de réalisation présente l'avantage de mettre en contact le ou les polymère(s) et l'agent de floculation afin de faciliter la floculation.

[0114] Ce mode de réalisation présente également l'avantage de pouvoir être appliqué à des suspensions aqueuses de fibres « standard » utilisées pour la fabrication des feuilles de sécurité car elles comprennent des agents de résistance à l'état humide qui peuvent également être utilisés comme agents de floculation principaux dans le cadre de la présente invention.

[0115] Selon un cas particulier du procédé, on ajoute ladite dispersion anionique de polymère(s) avant ledit agent de floculation dit agent secondaire.

[0116] Selon un mode de réalisation de l'invention, une réticulation peut avoir lieu après la floculation. Ainsi, les polymères, une fois flocculés, peuvent réticuler, sous l'effet de la haute température dédiée au séchage.

[0117] Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé de fabrication de la feuille de sécurité comprend une étape dans laquelle au moins une face de ladite feuille, après égouttage de ladite suspension est revêtue d'une couche de surfaçage.

[0118] Cette couche de surfaçage peut permettre, par exemple, d'améliorer les propriétés de résistance au pliage marqué et/ou à la traction ou bien encore les propriétés de durabilité de ladite feuille, comme décrit ci-dessus.

[0119] L'invention concerne également un document de sécurité comprenant la feuille de sécurité objet de l'invention, ou telle qu'obtenue par le procédé objet de l'invention, décrit ci-dessus.

[0120] En particulier, l'invention concerne un moyen de paiement, tel qu'un billet de banque, une carte de paiement, un chèque ou un ticket restaurant, un document d'identité, tel qu'une carte d'identité, un visa, un passeport ou un permis

EP 3 172 379 B1

de conduire, une carte, notamment d'accès, un ticket de loterie, un titre de transport ou encore un ticket d'entrée à des manifestations culturelles ou sportives, une carte de fidélité, une carte de prestation, une carte d'abonnement, une carte à jouer ou à collectionner, un bon d'achat ou un voucher.

[0121] Il s'agit de préférence d'un billet de banque. Une des spécificités des billets de banque est en effet d'être soumis à des froissements et des plis marqués, et de devoir conserver sa rigidité ainsi qu'une bonne résistance aux froissements et aux plis marqués malgré les effets de la circulation afin de minimiser les rejets dans les automates et machines automatiques de tri. Un billet de banque présente généralement une épaisseur comprise entre 70 μm et 170 μm , par exemple 100 μm .

Caractérisation de la feuille de sécurité

1. Mesure du grammage

[0122] Les mesures de grammage peuvent être effectuées selon la norme ISO 536.

2. Mesure de l'épaisseur

[0123] Les mesures d'épaisseur peuvent être effectuées selon la norme ISO 534.

3. Résistance à la salissure

[0124] Afin d'évaluer la résistance à la salissure de la feuille de sécurité, on peut évaluer des indices de salissures IS.

Préparation des compositions

[0125] Trois compositions sont préparées, pour effectuer les mesures.

[0126] La première composition, dite composition de sueur artificielle A, est préparée à partir des proportions pondérales indiquées dans le tableau 1 ci-dessous :

Tableau 1

Composés	Poids (g)
Eau distillée	500
NaCl	5
Acide lactique	5
Urée	0,5
Chlorhydrate d'histidine	0,5
Eau	Qsp 1000

[0127] La deuxième composition, dite composition colorée pulvérulente B, est préparée à partir des proportions pondérales indiquées dans le tableau 2 ci-dessous :

Tableau 2

Composés	Poids (g)
Oxyde de fer jaune commercialisé par la société Lanxess sous la dénomination Bayferrox® 420	0,833
Oxyde de fer marron commercialisé par la société Lanxess sous la dénomination Bayferrox® 610	0,833
Noir de carbone commercialisé par la société BASF sous la dénomination Noir Microlithe C-K	0,083
Vermiculite 2D commercialisée par la société EFISOL	248,25

[0128] Les composés du tableau 2 sont mélangés en utilisant un mélangeur Turbula pendant 30 minutes, dans une bouteille en plastique avec six grosses billes en céramique de 20 mm de diamètre.

[0129] La troisième composition, dite composition grasse C, est préparée à partir des proportions pondérales indiquées

EP 3 172 379 B1

dans le tableau 3 ci-dessous :

Tableau 3

Composés	Poids (g)
Lanoline commercialisée par la société Lanolines de la Tossée sous la dénomination Lanoline Lanor TEC	200
Alcool tridécylique éthoxylé commercialisé par la société Nopco sous la dénomination Disponil® TD 0785	20

[0130] Le mélange des deux composés du tableau 3 est mis à homogénéiser jusqu'à ce que la lanoline fonde. 28 g d'eau sont ensuite ajoutées sous agitation, puis 16 g d'éther éthoxylé d'alcool béhénique (commercialisé par la société Nopco, sous la dénomination Eumulgin® BA 10). Le tout est mélangé en chauffant jusqu'à obtenir une préparation homogène.

[0131] Le mélange est ensuite laissé à refroidir à température ambiante, puis 24 g d'eau sont ensuite ajoutées en mélangeant pendant 15 minutes. 190 g d'eau sont ensuite encore ajoutées, en l'incorporant très lentement au début.

[0132] Une émulsion à 42 % de lanoline est obtenue.

Test de résistance à la salissure en phase aqueuse

[0133] Chaque échantillon est froissé au préalable 4 fois avec un appareil de froissement IGT.

[0134] Les échantillons (75 mm x 140 mm) sont montés sur des cales en bois (60 mm x 35 mm x 35 mm), autour desquelles ils sont maintenus avec trois faces exposées.

[0135] 90 mL de composition A, 10 g de composition B, 20 g de composition C et 25 billes de céramiques de diamètre 20 mm maximum sont disposées dans un bocal en plastique de 2 L. Les billes de céramiques peuvent être des billes d'alumine, elles ne doivent pas peser moins de 300 g. Elles sont conditionnées avant usage en les plaçant dans le mélangeur Turbula avec une crème abrasive et un peu d'eau pendant 1 heure et 30 minutes.

[0136] Le mélange est agité puis les quatre cales en bois, sèches, sur lesquelles les échantillons ont été placés sont introduits. Le bocal est fermé puis agité à l'aide d'un mélangeur Turbula à 67 rpm pendant 20 minutes.

[0137] Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau courante, puis séchés en utilisant deux buvards. Ils sont ensuite mis au four à 60 °C pendant 3 minutes.

[0138] Les échantillons sont ensuite calandrés un par un avec un passage par côté, à 15 bars de pression, à vitesse minimale.

[0139] Les indices de salissure IS sont ensuite évalués, grâce à la formule :

$$I_S = \frac{(B_1 - B_0) + (J_1 - J_0)}{2}$$

dans laquelle :

- B_1 est la blancheur mesurée sur les échantillons après le test,
- B_0 est la blancheur avant le test,
- J_1 est le degré de jaunissement après le test, et
- J_0 est le degré de jaunissement avant le test.

[0140] La blancheur est une valeur moyenne de trois mesures selon la norme NF ISO 2470-2 6167 et le degré de jaunissement est une valeur moyenne de trois mesures, bien connues de l'homme du métier (mesures effectuées avec l'appareil Datacolor Elrepho 3000 de la société Lorentzen & Wettre).

4. Mesure de la rigidité

[0141] Afin d'évaluer la résistance à la flexion (en Newton), et notamment la rigidité, des mesures peuvent être effectuées selon la norme ISO 2493-1, notamment avec un rigidimètre Taber (Modèle 150-B) ou encore avec un rigidimètre Franck (Modèle 58565). L'indice de résistance à la flexion ($N \cdot m^6 / Kg^3$) est déterminé en prenant en compte le grammage du papier.

[0142] Selon cette méthode, les feuilles selon l'invention présentent avantageusement un gain de rigidité d'au moins

EP 3 172 379 B1

15 %, voire d'au moins 20 %, par rapport à la rigidité d'une feuille comprenant 100 % de fibres de coton.

5. Résistance au double-pli (pliage Schopper)

5 [0143] Les mesures de résistance au double-pli peuvent être effectuées selon la norme ISO 5626.

6. Résistance à la déchirure

10 [0144] Les mesures de résistance à la déchirure peuvent être effectuées selon la norme ISO 1974. L'indice de déchirure est obtenu en divisant la résistance à la déchirure par le grammage.

7. Résistance à la traction à l'état sec

15 [0145] Afin d'évaluer la résistance à la traction, notamment la longueur de rupture, à l'état sec, on peut mesurer la longueur à laquelle les feuilles cassent sous l'effet de leur propre poids selon la norme ISO 1924-2.

8. Résistance à la traction à l'état humide

20 [0146] Afin d'évaluer la résistance à la traction, notamment la longueur de rupture, à l'état humide, on peut mesurer la longueur à laquelle les feuilles cassent sous l'effet de leur propre poids selon la norme NF Q03-056.

9. Porosité et résistance au froissement

Test de froissement

25 [0147] Afin d'évaluer la résistance au froissement de la feuille de sécurité, on peut effectuer des mesures de la porosité BENDTSEN avant et après froissement.

30 [0148] En effet, l'opération de froissement provoque, du fait des plis formés, une altération plus ou moins prononcée de la surface du papier, conduisant à une augmentation de sa porosité et donc de sa fragilité. En comparant la valeur de la porosité du papier avant et après froissement on peut donc évaluer la résistance au froissement de ce dernier. Moins l'augmentation de la porosité entre la feuille initiale et la feuille froissée est marquée, moins le papier est résistant au froissement. Le but est donc d'obtenir des valeurs de porosité après froissement les plus basses possibles.

35 [0149] Le test de froissement permet donc de déterminer la résistance au froissement des papiers tels que les papiers à billets de banque et les papiers d'emballage.

[0150] L'appareil utilisé correspond à celui décrit par le National Bureau Of Standards (Carson, F.T. Shaw, M.B. Wearing quality of experimental currency type papers, J. Research NBS 36, 256-257 (1946) RP 1701).

[0151] L'appareil comprend :

40 a) un dispositif pour rouler l'éprouvette de papier en un cylindre. Ce dispositif est constitué d'un manchon fendu à l'intérieur duquel est placée une fourche mobile à deux dents.

b) un tube dont l'une des extrémités est pourvue d'un couvercle mobile.

c) un guide cylindre glissant à l'intérieur du tube.

45 d) un guide cylindrique permettant de maintenir à l'intérieur et en position verticale le piston dont la base inférieure repose à l'extrémité d'un levier. Le guide cylindrique est conçu de telle manière que le tube peut coulisser entre ce guide et le piston.

e) un levier monté sur un pivot.

f) un poids à l'extrémité du bras long du levier, opposée à celle du bras court qui supporte le piston.

50 [0152] La force de froissement est réglée par la position du poids sur le bras du levier, de manière à ce que la pression sur le piston soit de $10 \text{ kg/cm}^2 \pm 0,1 \text{ kg/cm}^2$.

[0153] Les différentes pièces cylindriques : guide, tube, piston doivent pouvoir coulisser librement et notamment glisser sous leur poids.

[0154] Tube et piston étant en place dans le guide, le piston doit tomber ou se lever selon que l'on soulève ou que l'on rabaisse le poids à l'extrémité du levier.

55

Echantillonnage et conditionnement

[0155] L'échantillonnage et le conditionnement des éprouvettes se font selon les normes NFQ 03-009 et NFQ 03-010.

EP 3 172 379 B1

Dans un but particulier, les éprouvettes peuvent être mesurées telles quelles. Etant donné que l'éprouvette est constamment manipulée, il est nécessaire, pour éviter des échanges d'humidité avec l'opérateur, que ce dernier porte des gants d'un matériau barrière à l'humidité, pendant la préparation des éprouvettes et l'exécution du test.

5 Préparation des éprouvettes

[0156] Des éprouvettes de 67 mm de côté sont découpées en utilisant un gabarit. Le sens marche est repéré sur chaque éprouvette.

10 Mode opératoire

[0157] L'entrefourche et les deux fentes du manchon étant alignées, introduire l'éprouvette selon le sens marche jusqu'à sa moitié, puis la rouler par rotation de la fourche.

15 **[0158]** Le tube, couvercle fermé, est alors glissé en continuité du manchon et l'éprouvette roulée y est transférée par un mouvement aller-retour de la fourche.

20 **[0159]** Le tube, tenu par le couvercle avec une main, est alors placé en position verticale sur le piston. Le froissement est effectué en pressant sur le couvercle jusqu'à ce que l'extrémité du bras long du levier se soulève au-dessus de sa position de repos. Il est important que la pression exercée soit suffisante pour lever le poids, mais ni trop forte ni trop rapide pour que le levier vienne en butée. Un moyen de contrôler l'effort est d'utiliser les deux mains l'une sur l'autre pour appuyer sur le couvercle.

[0160] Le couvercle est ouvert et l'éprouvette est froissée en forme de petit accordéon, et sortie du tube. Elle est remise plane en effectuant de la main de prudents étirements : agir trop brutalement pourrait produire, sur le côté, des entailles qui conduiraient à la déchirure de l'éprouvette.

25 **[0161]** L'éprouvette redressée est présentée à nouveau pour roulage devant la fente du manchon mais tournée de 90° par rapport à la première introduction ; le cycle complet est répété.

[0162] On effectue ainsi huit cycles, avec rotation à chaque fois de 90°, et en retournant l'éprouvette après la quatrième fois.

30 **[0163]** On peut en particulier attendre un certain temps entre chaque cycle, par exemple trente minutes, pour permettre au matériau auto-réparant de se restructurer. Cela permet de se rapprocher des conditions de circulation réelles que cherche à reproduire le test de résistance au froissement. En effet, lors de la circulation des supports d'information, les contraintes sont appliquées de façon répétée mais épisodiquement.

Mesure de la résistance au froissement

35 **[0164]** La perméabilité à l'air de chaque éprouvette est mesurée avant et après froissement à l'aide d'un porosimètre BENDTSEN selon la norme ISO 5636-3.

[0165] La mesure devant être faite dans les mêmes conditions avant et après froissement, il est nécessaire dans les deux cas d'enlever la butée de la tête du porosimètre si la course normale est insuffisante pour pouvoir glisser l'éprouvette froissée.

40 **[0166]** Après froissement, la porosité est mesurée comme suit : chaque éprouvette est redressée jusqu'à ce qu'elle soit raisonnablement plane. Ceci peut-être facilement réalisé en tenant entre le pouce et l'index, l'éprouvette par deux côtés opposés puis en l'étirant en trois ou quatre endroits. Cette opération est répétée par les deux autres côtés ; faire cette opération en tout quatre fois est généralement suffisant pour obtenir une éprouvette suffisamment plane.

45 **[0167]** Afin de former sur l'éprouvette une surface circulaire dont la planéité soit telle que les fuites de surface soient négligeables face à la mesure de porosité, chaque éprouvette est introduite entre les mâchoires du dispositif de serrage d'un éclatomètre et l'on applique durant deux secondes une pression suffisante pour marquer le papier. La porosité est mesurée en s'assurant que la tête du porosimètre BENDTSEN est centrée sur la surface pressée à l'éclatomètre.

Fidélité

50 **[0168]** Le nombre d'éprouvettes à tester est fonction de l'échantillonnage étudié. La reproductibilité du test est telle qu'une éprouvette par feuille-échantillon est suffisante.

Résultats

55 **[0169]** Selon cette méthode, la porosité des feuilles selon l'invention après froissement peut varier de 1 à 20 ml/min, en particulier de 1 à 12 ml/min.

[0170] Dans toute la description, y compris les revendications, l'expression « *comportant un* » doit être comprise

EP 3 172 379 B1

comme étant synonyme de « *comportant au moins un* », sauf si le contraire est spécifié.

[0171] Les expressions « *compris entre ... et ...* », « *allant de ... à ...* » et « *variant de ... à ...* », doivent se comprendre bornes incluses, sauf si le contraire est spécifié.

[0172] Dans le texte, les expressions « *supérieur(e) à ...* » et « *inférieur(e) à ...* » entendent signifier que les bornes ne sont pas incluses, sauf mention contraire.

[0173] L'invention est illustrée plus en détail par les exemples présentés ci-après, à titre illustratif et non limitatif du domaine de l'invention.

EXEMPLES

[0174] Les feuilles A à F, et 1 à 3 testées ci-après sont préparées selon le procédé papetier courant, c'est-à-dire notamment par égouttage, pressage puis séchage de suspensions aqueuses dont les compositions en poids sec sont données dans les tableaux 1 à 3 ci-dessous.

[0175] La quantité de résine polyamide-amine-épichloridrine (résine PAAE), est fixée à 2,5 % en poids sec par rapport au poids sec total en fibres et polymère(s).

[0176] Aucune étape de floculation n'est mise en oeuvre dans les exemples comparatifs A, D, E et F. La résine PAAE joue ainsi un rôle d'agent de résistance à l'état humide dans les exemples comparatifs A, D, E et F.

[0177] Une étape de floculation est mise en oeuvre dans les exemples B, C et 1 à 3. Ainsi, dans les exemples B, C et 1 à 3, la résine PAAE a un rôle d'agent de floculation cationique et également de résistance à l'état humide.

[0178] Trois types de fibres cellulosiques ont été mis en oeuvre. Il s'agit de fibres de coton de différentes provenances et/ou à différents degrés de raffinage.

[0179] Lesdites feuilles subissent ensuite, selon une pratique courante dans le domaine papetier, un surfaçage externe, comme décrit précédemment, déposé à raison de 5 g/m²/face. Ledit surfaçage est réalisé par imprégnation.

[0180] Ainsi, les feuilles A à C sont imprégnées d'une couche à base d'un alcool polyvinylique (PVA). Les feuilles D et E et 1 à 3 sont imprégnées d'une couche à base d'un alcool polyvinylique (PVA). Quant à la feuille C, elle est imprégnée d'une couche à base d'un polymère acrylique possédant une Tg de 38 °C.

[0181] Les feuilles E, F et 3 possèdent, avant surfaçage, un grammage de 85 g/m².

[0182] Les feuilles A à F, et 1 à 3 ainsi obtenues, correspondant respectivement aux exemples comparatifs A à F et aux exemples 1 à 3 selon l'invention, ont été soumises aux tests décrits précédemment.

Résultats :

[0183]

Tableau 1 : 1^{ère} série

Exemples	Grammage (g/m ²) (après surfaçage)	Epaisseur (μm) (après surfaçage)	Rigidité Franck (N)	Indice de rigidité Franck (N.m ⁶ /kg ³)
Exemple comparatif A : 100 % Fibres cellulosiques 1 + surfaçage externe PVA	96,5	114	0,0678	75,4
Exemple comparatif B : 10 % Dispersion de copolymère de styrène butadiène carboxylé (Tg = -25 °C) + 90 % Fibres cellulosiques 1 + surfaçage externe PVA	102,3	117	0,0611	57,1
Exemple comparatif C : 10 % Dispersion de polyuréthane- polyester (Elongation à la rupture = 600 %) (Tg = -50 °C) + 90 % Fibres cellulosiques 1 + surfaçage externe PVA	103,9	120	0,0596	53,1

[0184] L'exemple comparatif A est relatif à un papier standard, n'ayant pas subi de traitement.

EP 3 172 379 B1

[0185] L'exemple comparatif B est relatif à une feuille obtenue selon le procédé tel que décrit dans le document WO 2008/152299.

[0186] L'exemple comparatif C est relatif à une feuille obtenue selon le procédé tel que décrit dans le document WO 2014/083527.

5

Interprétation des résultats :

[0187] Comme le montre le tableau 1 des résultats, par rapport à une feuille comprenant 100 % de fibres cellulosiques (exemple comparatif A), les feuilles des exemples B et C, reposant également sur des techniques de floculation mais comprenant des polymères non conformes à l'invention, présentent une diminution de leur rigidité.

10

Tableau 2 : 2^{ème} série

Exemples	Grammage (g/m ²) (après surfaçage)	Epaisseur (µm) (après surfaçage)	Indice de salissure	Rigidité Franck (N)	Indice de rigidité Franck (N.m ⁶ /kg ³)
Exemple comparatif D : 100 % Fibres cellulosiques 2 + surfaçage externe PVA	90,4	102	18,7	0,0289	39,1
Exemple 1 selon l'invention : 10 % Dispersion de polymère acrylique (Tg = 50 °C) Acrilem 7105 (société Icap Sira) + 90 % Fibres cellulosiques 2 + surfaçage externe PVA	91,0	104	14,2	0,0353	46,8
Exemple 2 selon l'invention : 10 % Dispersion de polymère acrylique (Tg = 36 °C) Edolan AH (société Tanatex Chemicals) + 90 % Fibres cellulosiques 2 + surfaçage externe PVA	91,6	103	13,7	0,0353	46,0

15

20

25

30

35

Interprétation des résultats :

[0188] Comme le montre le tableau 2 des résultats, les feuilles des exemples 1 et 2 selon l'invention présentent un net gain de rigidité par rapport à la feuille de l'exemple comparatif D.

40

[0189] En outre, les feuilles des exemples 1 et 2 présentent une amélioration de l'indice de salissure de 4 à 5 points.

[0190] Ainsi, par rapport à une composition fibreuse donnée, les essais ont permis de démontrer l'amélioration de la rigidité et de la résistance à la salisse par la mise en oeuvre de polymère conformément à l'invention.

45

50

55

Tableau 3 : 3^{ème} série

Exemples	Dépose (couche) (g/m ²)	Longueur de rupture sèche (m)	Longueur de rupture humide (m)	Indice de déchirure (mN.m ² /g)	Pliage Shopper (Double-pli)	Porosité (Résistance au froissement) (mL/min)		Rigidité Franck SM (sens marche)	Rigidité Franck ST (sens travers)
						Avant froissement	Après froissement		
Exemple comparatif E : 100 % Fibres cellulosiques 3 + surfaçage externe PVA	1,5	7155	3604	7,74	2100	27	350	42,2	27,9
Exemple 3 selon l'invention : 10 % Dispersion de polymère acrylique (Tg = 36 °C) Edolan AH (société Tanatex Chemicals) + 90 % Fibres cellulosiques 3 + surfaçage externe PVA	1,5	8619	4253	7,8	2069	18	226	54,6	32,7

Interprétation des résultats :

[0191] Comme le montre le tableau 3 des résultats, la feuille de l'exemple 3 selon l'invention présente une rigidité bien supérieure à celle de l'exemple comparatif E, tout en présentant des valeurs de résistance à la traction, à la déchirure et au double-pli comparables à celles de l'exemple comparatif E, ce qui montre que l'utilisation des polymères selon l'invention ne dégrade pas les propriétés de résistance à la traction, à la déchirure et au double-pli.

[0192] Ainsi, par rapport à une composition fibreuse donnée, les essais ont permis de démontrer l'amélioration de la rigidité par la mise en oeuvre d'une dispersion de polymère conformément à l'invention.

Tableau 4 : 4^{ème} série

Exemples	Dépose (couche) (g/m ²)	Longueur de rupture sèche (m)	Longueur de rupture humide (m)	Indice de déchirure (mN.m ² /g)	Pliage Shopper (Double-pli)	Rigidité Franck SM (sens marche)	Rigidité Franck ST (sens travers)
Exemple comparatif F : 100 % Fibres cellulosiques 3 + surfaçage externe polymère acrylique	6	7594	4210	7,70	1950	40,1	25,3
Exemple 3 selon l'invention : 10 % Dispersion de polymère acrylique (Tg = 38 °C) Edolan AH (société Tanatex Chemicals) + 90 % Fibres cellulosiques 3 + surfaçage externe PVA	1,5	8619	4253	7,8	2069	54,6	32,7

Interprétation des résultats :

[0193] La comparaison de l'exemple F avec l'exemple 3 permet de montrer que le surfaçage d'un polymère acrylique rigide n'améliore pas la rigidité du substrat, et ce malgré l'importante quantité de polymère apportée (6 g/m² contre 1,5 g/m² de PVA).

Revendications

1. Feuille de sécurité résistante au froissement et au pli marqué comprenant au moins :

- des fibres,
- des agrégats de polymère(s) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C, dans une proportion comprise entre 1 % et 40 % en poids sec, par rapport au poids sec total en fibres et polymère(s), et
- un agent de floculation cationique, dans une proportion comprise entre 0,5 % et 5 % en poids sec, par rapport au poids sec total en fibres et polymère(s).

2. Feuille de sécurité selon la revendication 1, **caractérisée par le fait que** le ou les polymère(s) présentent une température de transition vitreuse supérieure à 35 °C, de préférence supérieure à 40 °C.

3. Feuille de sécurité selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la proportion en polymère(s) est comprise entre 2 % et 25 % en poids sec, et de préférence entre 2 % et 15 % en poids sec, par rapport au poids sec total en fibres et polymère(s).

4. Feuille de sécurité selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le ou les polymère(s) sont choisis parmi les polymères acryliques, les polyacrylates, les polyacrylamides, les polystyrènes, les polyuréthanes, les polyvinyliques, les polyéthylènes, et leurs mélanges, de préférence choisis parmi les polymères acryliques, et plus préférentiellement choisis parmi les homopolymères acryliques.

5. Feuille de sécurité selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la proportion en agent de floculation cationique, est comprise entre 1 % et 3 % en poids sec, par rapport au poids sec total en fibres et polymère(s).

- 5
6. Feuille de sécurité selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** l'agent de floculation cationique, est choisi parmi les polymères cationiques solubles dans l'eau, notamment parmi les polyacrylamides, les polyéthylèneimines, les polyvinylamines et leurs mélanges, de préférence une résine cationique, et mieux une résine polyamide-amine-épichloridrine.
- 10
7. Feuille de sécurité selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** lesdites fibres comprennent des fibres cellulosiques, en particulier des fibres de coton, et de préférence des fibres de coton préalablement anionisées par des polymères aptes à augmenter la charge négative de surface des fibres tels que des polymères anioniques solubles dans l'eau et présentant une affinité avec la cellulose, notamment choisis parmi des dérivés cellulosiques comme la carboxyméthylcellulose (CMC), lesdites fibres cellulosiques étant de préférence présentes en une proportion supérieure à 60 % en poids sec par rapport au poids sec total en fibres et polymère(s), en particulier en une proportion supérieure à 70 %.
- 15
8. Feuille de sécurité selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** lesdites fibres comprennent des fibres synthétiques, en particulier choisies parmi les fibres de polyamide et/ou les fibres de polyester, lesdites fibres synthétiques étant de préférence présentes en une quantité comprise entre 5 % et 30 % par rapport au poids sec total en fibres et polymère(s), et mieux entre 10 % et 15 %.
- 20
9. Feuille de sécurité selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** ladite feuille comprend un agent de floculation cationique annexe, dit agent secondaire, choisi parmi les polyacrylamides, les polyéthylèneimines, les polyvinylamines et leurs mélanges, en une quantité pouvant être comprise entre 0,1 % et 0,5 % en poids sec par rapport au poids sec total en fibres et polymère(s).
- 25
10. Feuille de sécurité selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** ladite feuille comprend au moins un élément de sécurité, en particulier choisi parmi les filigranes ou les dispositifs optiquement variables (OVD), notamment les éléments à effet interférentiel, en particulier les éléments iridescents, les hologrammes, les cristaux liquides et les structures multicouches interférentielles, lesdits dispositifs optiquement variables pouvant être apposés sur des fils de sécurité, des foils, des patchs, des planchettes, des pigments ou fibres luminescents et/ou magnétiques et/ou métalliques, et leurs combinaisons et/ou comprend un dispositif RFID.
- 30
11. Feuille de sécurité selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** ladite feuille comprend une couche de surfacage externe, de préférence à base d'un alcool polyvinylique, d'un polymère acrylique ou d'un liant élastomère transparent ou translucide, tel qu'un polyuréthane, et une silice colloïdale.
- 35
12. Procédé de fabrication d'une feuille de sécurité telle que décrite dans l'une quelconque des revendications 1 à 11, consistant à former ladite feuille par voie humide à partir d'une suspension aqueuse comprenant au moins :
- des fibres,
 - une dispersion anionique d'au moins un polymère présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C, et
 - une quantité efficace d'un agent de floculation cationique, puis à égoutter, presser et sécher ladite feuille.
- 40
13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé par le fait que** lesdites fibres, ladite dispersion anionique d'au moins un polymère présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C et ledit agent de floculation cationique, sont mélangés en masse.
- 45
14. Document de sécurité **caractérisé par le fait qu'il** comprend une feuille de sécurité telle que décrite dans l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou obtenue selon le procédé tel que défini selon l'une des revendications 12 à 13, le dit document de sécurité étant de préférence un moyen de paiement, tel qu'un billet de banque, une carte de paiement, un chèque ou un ticket restaurant, un document d'identité, tel qu'une carte d'identité, un visa, un passeport ou un permis de conduire, une carte, notamment d'accès, un ticket de loterie, un titre de transport ou encore un ticket d'entrée à des manifestations culturelles ou sportives, une carte de fidélité, une carte de prestation, une carte d'abonnement, une carte à jouer ou à collectionner, un bon d'achat ou un voucher, et plus préférentiellement est un billet de banque.
- 50
- 55

Patentansprüche

1. Gegen Reiben und Knautschen resistente Sicherheitsfolie, mindestens aufweisend:
 - 5 - Fasern,
 - Aggregate von Polymer(en) mit einer Glasübergangstemperatur über 23 °C in einem Anteil im Bereich zwischen 1 % Trockengewicht und 40 % Trockengewicht, bezogen auf das gesamte Trockengewicht von Fasern und Polymer(en), und
 - 10 - ein kationisches Flockungsmittel in einem Anteil im Bereich zwischen 0,5 % Trockengewicht und 5 % Trockengewicht, bezogen auf das gesamte Trockengewicht von Fasern und Polymer(en).
2. Sicherheitsfolie nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das oder die Polymer (e) eine Glasübergangstemperatur von mehr als 35 °C, vorzugsweise mehr als 40 °C aufweist (aufweisen).
- 15 3. Sicherheitsfolie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Polymer(en) im Bereich zwischen 2 % Trockengewicht und 25 % Trockengewicht und vorzugsweise zwischen 2 % Trockengewicht und 15 % Trockengewicht liegt, bezogen auf das gesamte Trockengewicht von Fasern und Polymer(en).
- 20 4. Sicherheitsfolie nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das oder die Polymer(e) ausgewählt ist (sind) aus Acrylpolymeren, Polyacrylaten, Polyacrylamiden, Polystyrolen, Polyurethanen, Polyvinylharzen, Polyethylenen und Mischungen davon, vorzugsweise aus Acrylpolymeren ausgewählt ist (sind) und bevorzugter aus Acrylhomopolymeren ausgewählt ist (sind).
- 25 5. Sicherheitsfolie nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des kationischen Flockungsmittels zwischen 1 % Trockengewicht und 3 % Trockengewicht beträgt, bezogen auf das gesamte Trockengewicht von Fasern und Polymer(en).
- 30 6. Sicherheitsfolie nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kationische Flockungsmittel ausgewählt ist aus wasserlöslichen katalytischen Polymeren, insbesondere aus Polyacrylamiden, Polyethylenimininen, Polyvinylamininen und Mischungen davon, vorzugsweise einem kationischen Harz und besser einem Polyamidamin-Epichloridinharz.
- 35 7. Sicherheitsfolie nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fasern Cellulosefasern, insbesondere Baumwollfasern, aufweisen, und vorzugsweise Baumwollfasern, die zuvor mit Polymeren anionisiert wurden, die geeignet sind, die negative Oberflächenladung der Fasern zu erhöhen, wie beispielsweise wasserlösliche anionische Polymere, und die eine Affinität für Cellulose aufweisen, insbesondere ausgewählt aus Cellulosederivaten, wie Carboxymethylcellulose (CMC), wobei die Cellulosefasern vorzugsweise in einem Anteil von mehr als 60 % Trockengewicht, bezogen auf das gesamte Trockengewicht von Fasern und Polymer(en), insbesondere in einem Anteil von mehr als 70 %, vorhanden sind.
- 40 8. Sicherheitsfolie nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fasern synthetische Fasern aufweisen, insbesondere ausgewählt aus Polyamidfasern und/oder Polyesterfasern, wobei die synthetischen Fasern vorzugsweise in einer Menge im Bereich zwischen 5 % und 30 %, bezogen auf das gesamte Trockengewicht von Fasern und Polymer(en), und besser zwischen 10 % und 15 % vorliegen.
- 45 9. Sicherheitsfolie nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Folie ein zusätzliches kationisches Flockungsmittel aufweist, genannt Sekundärmittel, ausgewählt aus Polyacrylamiden, Polyethylenimininen, Polyvinylamininen und Mischungen davon, in einer Menge, die im Bereich zwischen 0,1 % Trockengewicht und 0,5 % Trockengewicht, bezogen auf das gesamte Trockengewicht von Fasern und Polymer(en) liegen kann.
- 50 10. Sicherheitsfolie nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Folie mindestens ein Sicherheitselement aufweist, insbesondere ausgewählt aus Wasserzeichen oder optisch variablen Vorrichtungen (OVD), insbesondere Elementen mit Interferenzeffekt, insbesondere irisierenden Elementen, Hologrammen, Flüssigkristallen und interferentiellen Mehrschichtstrukturen, wobei die optisch variablen Vorrichtungen an Sicherheitsdrähten, Folien, Pflastern, Platten, Pigmenten oder Lumineszenz- und/oder Magnet- und/oder Metallfasern, und Kombinationen davon angebracht sein können und/oder eine RFID-Vorrichtung aufweisen.
- 55

EP 3 172 379 B1

- 5
11. Sicherheitsfolie nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Folie eine äußere Überzugsschicht aufweist, vorzugsweise auf Basis eines Polyvinylalkohols, eines Acrylpolymeres oder eines transparenten oder durchscheinenden elastomeren Bindemittels, wie beispielsweise eines Polyurethans, und eines kolloidalen Siliziumdioxids.
12. Verfahren zur Herstellung einer Sicherheitsfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, das im Nassformen der Folie aus einer wässrigen Suspension besteht, aufweisend mindestens:
- Fasern,
 - eine anionische Dispersion mit mindestens einem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur über 23 °C, und
 - einer wirksamen Menge eines kationischen Flockungsmittels, dann Abziehen, Auspressen und Trocknen der Folie.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fasern, die anionische Dispersion aus mindestens einem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur über 23 °C und das kationische Flockungsmittel in Schmelze vermischt werden.
14. Sicherheitsdokument, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Sicherheitsfolie aufweist, wie in einem der Ansprüche 1 bis 11 beschrieben oder durch das Verfahren wie gemäß einem der Ansprüche 12 bis 13 definiert, erhalten wird, wobei das Sicherheitsdokument vorzugsweise ein Zahlungsmittel ist, wie beispielsweise eine Banknote, eine Zahlungskarte, ein Scheck oder ein Restaurantticket, ein Ausweisdokument, wie beispielsweise ein Personalausweis, ein Visum, ein Pass oder ein Führerschein, eine Karte, insbesondere eine Zugangskarte, ein Lotterielos, ein Beförderungsticket oder auch ein Ticket für den Eintritt zu kulturellen Veranstaltungen oder Sportveranstaltungen, eine Treuekarte, eine Servicekarte, eine Abonnementkarte, eine Spiel- oder Sammelkarte, eine Geschenkkarte oder ein Gutschein, und bevorzugter eine Banknote ist.

Claims

- 30
1. Security sheet resistant to crumpling and hard creasing comprising at least:
- fibres,
 - aggregates of polymer(s) having a glass transition temperature above 23°C, in a proportion of between 1% and 40% by dry weight, relative to the total dry weight of fibres and polymer(s), and
 - a cationic flocculating agent, in a proportion of between 0.5% and 5% by dry weight, relative to the total dry weight of fibres and polymer(s).
- 35
2. Security sheet according to Claim 1, **characterized in that** the polymer (s) has (have) a glass transition temperature above 35°C, preferably above 40°C.
- 40
3. Security sheet according to either of the preceding claims, **characterized in that** the proportion of polymer(s) is between 2% and 25% by dry weight, and preferably between 2% and 15% by dry weight, relative to the total dry weight of fibres and polymer(s).
- 45
4. Security sheet according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the polymer or polymers are chosen from acrylic polymers, polyacrylates, polyacrylamides, polystyrenes, polyurethanes, polyvinyls, polyethylenes, and mixtures thereof, preferably chosen from acrylic polymers, and more preferentially chosen from acrylic homopolymers.
- 50
5. Security sheet according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the proportion of cationic flocculating agent is between 1% and 3% by dry weight, relative to the total dry weight of fibres and polymer(s) .
- 55
6. Security sheet according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the cationic flocculating agent is chosen from water-soluble cationic polymers, in particular from polyacrylamides, polyethyleneimines, polyvinylamines and mixtures thereof, preferably a cationic resin, and better still a polyamide-amine-epichlorohydrin resin.
7. Security sheet according to any one of the preceding claims, **characterized in that** said fibres comprise cellulosic fibres, in particular cotton fibres, and preferably cotton fibres previously anionized by polymers capable of increasing

the negative surface charge of the fibres such as anionic polymers that are water-soluble and that have an affinity with cellulose, in particular chosen from cellulosic derivatives such as carboxymethyl cellulose (CMC), said cellulosic fibres preferably being present in a proportion of greater than 60% by dry weight relative to the total dry weight of fibres and polymer(s), in particular in a proportion of greater than 70%.

5

8. Security sheet according to any one of the preceding claims, **characterized in that** said fibres comprise synthetic fibres, in particular chosen from polyamide fibres and/or polyester fibres, said synthetic fibres preferably being present in an amount of between 5% and 30% relative to the total dry weight of fibres and polymer(s), and better still between 10% and 15%.

10

9. Security sheet according to any one of the preceding claims, **characterized in that** said sheet comprises an extra cationic flocculating agent, referred to as secondary cationic flocculating agent, chosen from polyacrylamides, polyethyleneimines, polyvinylamines and mixtures thereof, in an amount which may be between 0.1% and 0.5% by dry weight relative to the total dry weight of fibres and polymer(s).

15

10. Security sheet according to any one of the preceding claims, **characterized in that** said sheet comprises at least one security element, in particular chosen from watermarks or optically variable devices (OVDs), especially elements having an interference effect, in particular iridescent elements, holograms, liquid crystals and multilayer interference structures, said optically variable devices possibly being affixed to security threads, foils, patches, planchettes, luminescent and/or magnetic and/or metallic pigments or fibres and combinations thereof, and/or comprises an RFID device.

20

11. Security sheet according to any one of the preceding claims, **characterized in that** said sheet comprises an outer external surfacing layer, preferably based on a polyvinyl alcohol, on an acrylic polymer or on a transparent or translucent elastomer binder, such as a polyurethane, and a colloidal silica.

25

12. Process for manufacturing a security sheet as described in any one of Claims 1 to 11, consisting in forming said sheet via a wet route from an aqueous suspension comprising at least:

30

- fibres,
- an anionic dispersion of at least one polymer having a glass transition temperature above 23°C, and
- an effective amount of a cationic flocculating agent, then draining, pressing and drying said sheet.

13. Process according to Claim 12, **characterized in that** said fibres, said anionic dispersion of at least one polymer having a glass transition temperature above 23°C and said cationic flocculating agent are mixed in bulk.

35

14. Security document, **characterized in that** it comprises a security sheet as described in any one of Claims 1 to 11 or obtained according to the process as defined in either of Claims 12 and 13, said security document preferably being a means of payment, such as a banknote, a payment card, a cheque or a restaurant voucher, an identity document, such as an identity card, a visa, a passport or a driving licence, a card, in particular an access card, a lottery ticket, a transport pass or else an entrance ticket to cultural or sporting events, a loyalty card, a benefit card, a season ticket, a playing or trading card, a gift token or a voucher, and more preferentially is a banknote.

40

45

50

55

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 20040023008 A [0005]
- WO 2008152299 A [0009] [0010] [0012] [0185]
- WO 2014083527 A [0011] [0012] [0186]
- EP 1466755 A [0013]
- EP 1466756 A [0013]
- EP 1319104 A [0101]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **CARSON, F.T. ; SHAW, M.B.** Wearing quality of experimental currency type papers. *J. Research NBS*, 1946, vol. 36, 256-257 [0150]