

(19)



(11)

EP 4 010 529 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
27.03.2024 Bulletin 2024/13

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
D21H 17/34 ^(2006.01) **D21H 17/37** ^(2006.01)
D21H 21/18 ^(2006.01) **D21H 21/36** ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **20751497.7**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
D21H 21/18; D21H 17/34; D21H 17/375;
D21H 21/36

(22) Date de dépôt: **29.07.2020**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2020/071444

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2021/023601 (11.02.2021 Gazette 2021/06)

(54) **PAPIER DE SÉCURITÉ**

SICHERHEITSPAPIER

SECURITY PAPER

(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: **06.08.2019 FR 1909003**

(43) Date de publication de la demande:
15.06.2022 Bulletin 2022/24

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

(72) Inventeur: **ROSSET, Henri**
38730 LE PIN (FR)

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

(56) Documents cités:
WO-A1-2018/122054 WO-A2-2008/152299

EP 4 010 529 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**Domaine technique**

5 **[0001]** La présente invention concerne le domaine du papier et plus particulièrement celui des billets de banque. Elle vise plus précisément à proposer un substrat papier doté d'une résistance mécanique suffisante pour éviter aux billets de banque, fabriqués à partir de ce substrat, de subir une charge microbienne trop importante lors de leurs vieillissements en circulation.

10 **Technique antérieure**

[0002] D'une manière générale les billets usagés sont très détériorés et très sales. L'analyse de différentes coupures de billets usagés, dits « en fin de vie » permet de mettre en évidence un phénomène de modification physicochimique des billets en circulation poussée et de dégradation mécanique intense.

15 **[0003]** Ainsi, par analyse aux rayons X, on peut notamment constater l'apparition des éléments Na, Cl, et K, que l'on peut attribuer au transfert de sueur lors de la circulation des billets, et l'apparition des éléments minéraux Al, Ca, Fe, Mg représentatifs de la salissure par les terres, sables et poussières. La prise de salissure se traduit donc par un gain de poids, pouvant atteindre jusqu'à +50% par rapport au grammage d'origine du billet. Bien entendu, les effets de circulation sont d'autant plus marqués que la coupure est basse et la fréquence de circulation importante.

20 **[0004]** En termes de dégradation mécanique, les billets usagés sont mous car dépourvus de leur rigidité caractéristique d'origine. De nombreuses déchirures totalement traversantes dans l'épaisseur sont présentes et l'on observe aussi de nombreuses amorces de déchirures périphériques sur les bords des billets. Le papier est totalement déstructuré. Il présente de nombreux points de perforation sur les zones de fatigue du substrat soumis aux froissements et pliages répétés. La structure interne du billet est fortement disloquée; les fibres sont déliées et il en résulte une augmentation de la porosité de la feuille telle que l'épaisseur des billets les plus dégradés est quasiment doublée par rapport à l'épaisseur d'origine. Les traitements de surface ou revêtements disparaissent ou se fragmentent augmentant la porosité apparente de la surface du billet.

[0005] En conséquence, à l'usage, les billets dont l'épaisseur est généralement d'environ 110 μm , prennent rapidement plus de 30 μm d'épaisseur et leur porosité peut dépasser 200 ml/min.

30 **[0006]** Il est constaté que cette augmentation de porosité s'accompagne d'une prise de salissure accrue sur les zones de pliure et de froissement, zones pour lesquelles la protection par le vernis n'est plus. Or, l'efficacité de la protection par le vernis est fortement dépendante du niveau de résistance au froissement sec et à la déstructuration du papier. En outre, dans le domaine du billet de banque, un grand nombre de billets doivent en outre procurer aux usagers, une protection antimicrobienne, notamment antibactérienne, antifongique et/ou antivirale. Les documents EP 2457440, EP 2427051 et EP 2637500 proposent précisément des compositions virucides avantageuses pour doter les billets de banque de propriétés antivirales via l'incorporation à coeur et/ou en surface des billets d'un ou plusieurs biocides. De par leur présence, ces biocides, permettent une protection efficace des substrats contre le développement de germes, notamment les principales familles de bactéries et champignons microscopiques et préviennent également du risque de contamination croisée par germes pathogènes (bactéries, moisissures et virus) notamment lors de l'échange des billets de mains en mains. Ce type de protection est d'usage efficace sur les coupures tout au long de leur circulation.

40 **[0007]** Pour des raisons évidentes, l'altération des vernis de surimpression et la prise de salissure massive en surface des billets traités avec de telles compositions biocides, sont de nature à impacter leur protection antimicrobienne. En outre, l'augmentation de la porosité du substrat est susceptible de favoriser le développement de la charge microbienne potentielle.

45 **Exposé de l'invention**

[0008] L'invention vise donc à proposer un substrat qui répond au problème de déstructuration du substrat lors de la circulation intense et les effets indésirables associés décrits ci-avant. Elle vise tout particulièrement à proposer des billets protégés efficacement contre une augmentation potentielle de leur charge microbienne via une réduction du phénomène d'augmentation de porosité associé à leur circulation.

[0009] La présente invention vise aussi à proposer un substrat fibreux dont le faible niveau de porosité n'est pas significativement altéré après froissement.

55 **[0010]** Elle vise également à proposer un substrat fibreux dont la cohésion interne est significativement améliorée pour prévenir fortement l'ouverture de la feuille qui en dérive, lors de sa circulation.

[0011] La présente invention vise en outre à proposer un substrat fibreux doté d'une protection antisalissure de surface mais aussi plus à coeur, améliorée.

[0012] La présente invention vise également à garantir une pérennité de l'efficacité antimicrobienne existant sur des

billets de banque. Elle vise en particulier à limiter significativement le niveau de prise de salissure microscopique microbienne.

[0013] Ainsi, selon un de ses aspects, la présente invention concerne un substrat fibreux obtenu par voie humide, résistant au froissement et à la salissure et comprenant en masse au moins

- de 40 % à 96 % en poids sec de fibres, notamment cellulosiques, par rapport au poids sec dudit substrat,
- de 1 % à 20 % en poids sec par rapport au poids sec de fibres, d'au moins un polymère anionique présentant une température de transition vitreuse supérieure à - 40 °C, en particulier carboxylé,
- de 0,5 % à 5 % en poids sec d'au moins un agent de précipitation cationique, par rapport au poids sec de fibres, et
- de 0,001 % à 1 % en poids sec d'au moins un agent biocide, et de préférence de 0,001 % à 0,2 % en poids sec d'au moins un agent biocide,

ledit polymère anionique étant présent sous une forme précipitée en surface desdites fibres, et ledit substrat fibreux étant imprégné en surface et en profondeur d'au moins un biocide..

[0014] De manière surprenante, les inventeurs ont constaté qu'un substrat fibreux tel que défini ci-dessus combine une résistance à la déstructuration fortement renforcée à une protection chimique biocide efficace rendue durable, y compris dans des conditions de circulation difficile ou lorsque le taux de recyclage des billets est faible.

[0015] En particulier le substrat selon l'invention possède une porosité après froissement qui est au plus égale à 50 ml/min, appréciée selon la norme ISO 5636-3.

[0016] En particulier le substrat selon l'invention possède une cohésion interne Scott Bond, appréciée selon la norme Tappi 569 om-09 ou selon la norme ISO 16260, supérieure à 1000 J/m², en particulier supérieure à 1300 J/m², voire supérieure à 1500. J/m².

[0017] Selon une variante préférée, le polymère anionique est choisi parmi les copolymères styrène-butadiène carboxylés.

Description détaillée de l'invention

[0018] Le substrat fibreux selon l'invention est un substrat fibreux cellulosique, fabriqué par voie humide, notamment par voie papetière et comme énoncé ci-dessus il comprend en outre un polymère anionique à l'état de précipité et au moins un agent biocide.

1. Polymère anionique

[0019] Le substrat fibreux selon l'invention comprend de 1 % à 20 % en poids sec, de préférence de 1 % à 10 % en poids sec, et plus préférentiellement de 3 % à 8 % en poids sec de polymère(s) anionique(s), par rapport au poids sec de fibres.

[0020] Ce ou ces polymère(s) anionique(s) est (sont) présent(s) dans le substrat selon l'invention sous une forme précipitée en surface des fibres.

[0021] Par « forme précipitée », on entend que le polymère anionique est présent sous la forme d'une pluralité de micro dépôts solides, plus exactement sous forme de particules de polymère réparties en surface des fibres constitutives du substrat fibreux selon l'invention. Pour conférer les propriétés optimales de cohésion interne au substrat, la répartition des particules de polymère sur les fibres doit être la plus homogène possible.

[0022] Le polymère anionique convenant à l'invention peut être un homo-polymère ou un copolymère.

[0023] Au sens de la présente invention, un polymère anionique est un polymère porteur de charges négatives. Il peut dériver de la fonctionnalisation anionique de polymères dits neutres car non chargés.

[0024] Les polymères anioniques convenant à l'invention possèdent une température de transition vitreuse supérieure à - 40 °C.

[0025] 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 macromoléculaires de glisser les unes par rapport aux autres et le polymère se ramollit.

[0026] Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère anionique présent dans la feuille de sécurité est un polymère possédant des fonctions carboxylées.

[0027] De préférence, un tel polymère est obtenu par homo-polymérisation d'au moins un monomère ou co-polymérisation d'au moins deux monomères choisi(s) parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylonitrile, l'acrylate d'alkyle, le méthacrylate d'alkyle, l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylol acrylamide, le styrène et le butadiène.

[0028] De préférence, le polymère anionique est choisi parmi les homo- et co-polymères acryliques, les homo- et co-polymères acrylates, les copolymères carboxylés de styrène-butadiène et leurs mélanges.

[0029] À titre de copolymères acryliques, peuvent notamment être cités :

- les polymères vinyl-acryliques,
- les polymères styrène-acryliques, et
- les polyuréthane-acryliques,

5 **[0030]** En particulier, ledit polymère est un copolymère de styrène-butadiène carboxylé. De tels copolymères sont disponibles, par exemple, auprès de la société Dow Chemical Company avec différentes températures de transition vitreuse.

[0031] Avantageusement, le polymère anionique est un copolymère de styrène-butadiène carboxylé, et possède de préférence une température de transition vitreuse allant de -30°C à -20°C, notamment de -27°C à -23°C, et plus préfé-

10 rentiellement de l'ordre de -25°C.

[0032] Selon un autre mode de réalisation, ce polymère anionique peut également être non carboxylé.

[0033] A titre représentatif de ces autres formes de polymères anioniques peuvent être cités les formes anioniques de polyacrylamides et de co-polymères de polystyrène comme notamment les copolymères de styrène-butadiène.

[0034] Selon une variante de réalisation, le polymère anionique possède une Tg supérieure à 23 °C.

15 **[0035]** 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 formes anioniques de polystyrènes, de polyvinyles, de polyéthylènes, de polyuréthanes, et leurs mélanges.

[0036] 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

20 les copolymères comprenant au moins un monomère acrylique, à savoir les homopolymères acryliques ou les copoly-

mères acryliques.

[0037] A titre de copolymères acryliques, peuvent notamment être cités :

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

30 **[0038]** De préférence, le ou les polymère(s) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C sont choisis parmi les homopolymères acryliques.

[0039] De tels polymères sont disponibles en dispersion anionique, par exemple :

- 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).

40 **[0040]** Le ou les polymère(s) anioniques peuvent être non réticulables, réticulables à l'aide d'un réticulant externe ou encore auto-réticulables.

[0041] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les polymère(s) anioniques 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.

45 **[0042]** A titre de polyuréthane anionique, peuvent notamment être cités les formes anioniques de polyuréthane-polyesters, polyuréthane-polyéthers et polyuréthane-polycarbonates et leurs mélanges.

[0043] De préférence, ledit polyuréthane anionique est un polyuréthane-polyester.

[0044] De tels polymères sont disponibles, par exemple auprès de la société Bayer, sous la dénomination Impranil DLC® (Elongation à la rupture = 600 % ; Tg = - 34 °C).

50 **[0045]** Selon un mode de réalisation particulier, ledit polyuréthane anionique n'est pas réticulable.

2. Agent de précipitation cationique

[0046] Un substrat fibreux selon l'invention comprend en outre une quantité efficace d'au moins un agent de précipitation cationique. Cet agent de précipitation cationique, en modifiant la charge électrostatique des fibres de cellulose anioniques, permet entre autres la fixation des particules de polymère anionique sur les fibres.

[0047] Au sens de la présente invention, on entend par « *quantité efficace* », la quantité en agent de précipitation cationique nécessaire pour permettre de précipiter la quasi-totalité, de préférence l'intégralité, du polymère anionique

en surface des fibres.

[0048] Cette quantité en agent de précipitation cationique est à considérer au regard de la nature chimique du polymère associé, notamment de son ionicité, et peut par conséquent varier.

[0049] De préférence, l'agent de précipitation cationique est choisi parmi les polychlorures d'aluminium, les polymères cationiques solubles dans l'eau, notamment parmi les amidons cationiques, les polyamides, les polyacrylamides, les polyéthylèneimines, les polyvinylamines et leurs mélanges.

[0050] De préférence, l'agent de précipitation cationique comprend au moins une résine cationique.

[0051] De préférence, l'agent de précipitation cationique est choisi parmi les résines polyamides, en particulier parmi les résines polyamide-polyamine-épichlorhydrine, dites résines PAAE. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le substrat fibreux comprend deux agents de précipitation cationiques.

[0052] Selon ce mode de réalisation, le substrat fibreux comprend à titre d'agent de précipitation cationique au moins une résine polyamide-polyamine-épichlorhydrine et le cas échéant au moins un polyacrylamide cationique.

[0053] Le substrat fibreux selon l'invention comprend avantageusement de 0,5 % à 5 % en poids sec, en particulier de 0,8 % à 3,5 % en poids sec d'agent(s) de précipitation cationique(s), par rapport au poids sec de fibres.

3. Fibres

[0054] Comme précisé ci-dessus, le substrat fibreux selon l'invention comprend des fibres. Ces fibres peuvent être naturelles, artificielles et/ou synthétiques.

[0055] Selon un mode de réalisation de l'invention, les fibres entrant dans la composition de la feuille comprennent des fibres naturelles.

[0056] Parmi les fibres naturelles, on peut citer les fibres cellulosiques, telles que les fibres de bois, par exemple les fibres de feuillus, les fibres de résineux ou leur mélange, les fibres de coton, de bambou, de paille, d'abaca, d'asparto, de chanvre, de jute, de lin, de sisal et leurs mélanges.

[0057] Les fibres peuvent être blanchies, semi-blanchies ou non blanchies.

[0058] De préférence, les fibres entrant dans la composition du substrat comprennent des fibres cellulosiques, en particulier des fibres de coton. Les fibres de coton améliorent notamment la résistance mécanique du substrat, en particulier la résistance à l'éclatement et la résistance à la déchirure.

[0059] Le substrat fibreux selon l'invention comprend de 40 % à 96 % en poids sec, de préférence de 60 % à 96 % en poids sec, plus préférentiellement de 70 % à 96 % en poids sec de fibres, notamment cellulosiques, par rapport au poids sec total du substrat fibreux.

[0060] Selon un mode de réalisation particulier, le substrat fibreux selon l'invention comprend au moins 70% en poids sec de fibres cellulosiques, par rapport au poids sec de fibres.

[0061] En particulier, lesdites fibres cellulosiques sont des fibres de bois.

[0062] En particulier, lesdites fibres cellulosiques sont des fibres de coton.

[0063] En particulier, lesdites fibres cellulosiques sont un mélange de fibres de coton et de fibres de bois.

[0064] Dans un mode préféré, les fibres de coton représentent au moins 50 % en poids sec, par rapport au poids sec de fibres, le reste des fibres étant des fibres de bois, dites courtes, à base de feuillus.

[0065] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, les fibres entrant dans la composition du substrat peuvent comprendre des fibres synthétiques. La présence de fibres synthétiques, en mélange avec des fibres cellulosiques, dans le substrat selon l'invention permet d'améliorer les propriétés de résistance à la déchirure dudit substrat.

[0066] Selon une variante de l'invention, les fibres, en particulier les fibres de coton, considérées à titre de matériau de départ peuvent être sous une forme préalablement anionisée, ou leur charge négative est préalablement augmentée en valeur absolue, 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 les fibres de bois. Selon cette variante, de tels polymères anioniques peuvent être choisis parmi les dérivés cellulosiques comme la carboxyméthylcellulose (CMC).

[0067] Selon un mode de réalisation particulier, le substrat fibreux selon l'invention est exempt de fibres de verre.

[0068] Dans un mode de réalisation préféré, le substrat est un substrat pour billet de banque.

4. Biocide

[0069] Au sens de l'invention, le terme « biocide » couvre tout agent efficace pour réguler et/ou inhiber la croissance de microorganismes comme les virus, champignons et bactéries. Ainsi, le biocide selon l'invention peut être choisi parmi les agents bactériostatiques, bactéricides, fongistatiques, fongicides, virucides et leurs mélanges.

[0070] Bien entendu, ces agents sont par ailleurs sélectionnés pour leur innocuité pour l'homme dans les conditions de mise en oeuvre selon l'invention.

[0071] De préférence, le biocide selon l'invention est un mélange d'au moins deux agents biocides, l'un étant un agent bactériostatique et/ou bactéricide et l'autre un agent fongistatique et/ou fongicide.

[0072] Selon une variante, le substrat fibreux selon l'invention contient au moins un agent bactériostatique et/ou bactéricide choisi parmi les composés à base de chitosan ou dérivés de la chitine, à base d'ammonium quaternaire, de zéolithe de zinc, d'ions argent et de triclosan et leurs mélanges.

[0073] De préférence, le substrat fibreux selon l'invention contient au moins un agent bactériostatique et/ou bactéricide à base de chlorure de didécyl diméthyl ammonium.

[0074] Avantageusement, le substrat fibreux comprend au moins du chlorure de didécyle diméthyle ammonium ou du chlorure d'argent, de préférence au moins du chlorure d'argent, à titre d'agent biocide. En particulier, les inventeurs ont constaté que dans le cadre de l'invention, le chlorure d'argent manifeste conjointement à son activité bactériostatique et/ou bactéricide, une activité virucide et donc particulièrement intéressante compte-tenu de l'objectif poursuivi par la présente invention.

[0075] Selon une variante, le substrat fibreux selon l'invention contient au moins un agent fongistatique et/ou fongicide choisi parmi les composés à base d'isothiazoline ou dérivés d'isothiazolone, de chitosan ou dérivés de chitine, d'ammonium quaternaire, de zéolithe de zinc, d'ions d'argent et de triclosan.

[0076] De préférence, le substrat fibreux selon l'invention contient au moins un agent fongistatique et/ou fongicide à base de p-[(Diiodométhyl)sulfonyl]toluol sous forme de dispersion aqueuse.

[0077] De préférence, le substrat fibreux selon l'invention contient au moins un agent fongistatique et/ou fongicide à base d'iodopropynyl butylcarbamate sous forme de dispersion aqueuse.

[0078] De préférence, le substrat fibreux selon l'invention contient au moins un agent fongistatique et/ou fongicide à base de méthyl-1H-benzimidazol-2-ylcarbamate sous forme de dispersion aqueuse.

[0079] Selon une autre variante de l'invention, le substrat fibreux selon l'invention contient au moins un virucide en particulier d'origine naturelle.

[0080] Au sens de la présente invention, le terme « virucide » désigne tout composé possédant la capacité de tuer ou d'inhiber les virus.

[0081] Le virucide selon la présente invention est plus particulièrement dédié à tuer et/ou à inhiber un virus pathogène à l'égard des mammifères et plus particulièrement de l'Homme.

[0082] De tels virus peuvent être des virus nus ou des virus enveloppés.

[0083] A titre représentatif des virus pathogènes pour l'homme susceptibles d'être considérés selon l'invention, on peut plus particulièrement citer les rétrovirus, les cytomégalovirus, les rotavirus, les paramyxovirus, les poliovirus, les hantavirus, les virus coxsackie, le virus de l'encéphalomyocardite, les picornavirus dont les rhinovirus, les virus à ADN ou à ARN notamment les flaviviridae, le virus du SIDA, les virus de la grippe, le virus de la variole, le virus de la fièvre jaune, le virus de l'hépatite C, les virus de l'herpès, le virus d'Epstein-Barr, le virus varicelle-zona, le virus de la rubéole, le virus simien 40 ou SV40, ou encore les coronavirus.

[0084] Par « virucide d'origine naturelle », on entend désigner tout virucide préexistant dans la nature ou pouvant être synthétisé à partir de composés naturels existant dans la nature.

[0085] Les virucides d'origine naturelle utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent ainsi être obtenus soit par extraction et purification à partir d'un milieu naturel les contenant, soit par synthèse à partir de composés naturels.

[0086] A titre d'exemple de tels virucides, on peut notamment citer la monolaurine qui peut être obtenue par synthèse à partir de glycérol et d'acide laurique.

[0087] Au sens de l'invention, le terme monolaurine entend désigner à la fois la monolaurine préexistant naturellement et celle obtenue par synthèse à partir de glycérol et d'acide laurique.

[0088] Selon un mode de réalisation, le virucide d'origine naturelle peut être notamment choisi parmi la monolaurine, la lactoferrine et les huiles essentielles présentant une activité antivirale, comme par exemple l'huile essentielle de laurier.

[0089] Le substrat fibreux conforme à l'invention peut contenir une quantité efficace d'au moins un virucide d'origine naturelle, c'est-à-dire une quantité suffisante de celui-ci pour doter le support d'information l'incorporant de propriétés antivirales.

[0090] A titre illustratif, le substrat fibreux conforme à l'invention peut contenir de 0,1 à 2,0 % en poids sec, par exemple de 0,5 à 1,5 % en poids sec, de virucide d'origine naturelle par rapport à son poids total.

[0091] Dans un mode de réalisation préféré, le biocide est au moins la monolaurine.

[0092] Avantageusement, le substrat fibreux comprend au moins un couple d'agents biocides contenant au moins un carbamate de 3-iodo-2-propynylbutyle, de préférence en association avec au moins du chlorure de didécyle diméthyle ammonium ou du chlorure d'argent, et plus préférentiellement en association avec au moins du chlorure d'argent. En particulier, le substrat fibreux comprend au moins un carbamate de 3-iodo-2-propynylbutyle et du chlorure d'argent. Un tel couple est particulièrement avantageux du fait de son activité à la fois bactériostatique, bactéricide, fongistatique, fongicide, levuricide et virucide.

[0093] Le substrat selon l'invention peut être chargé de différentes manières en agent(s) biocide(s)

[0094] Ils peuvent également être présents au niveau d'une couche de surfacage et/ou de couchage déposée(s) sur au moins l'une des faces du substrat.

[0095] Dans un mode de réalisation, ils peuvent être présents au moins au niveau d'une encre imprimée sur l'une des

faces du substrat.

[0096] Dans un mode de réalisation, ils peuvent être présents au moins au niveau d'un vernis, par exemple un vernis de surimpression, déposé sur au moins l'une des faces du substrat.

[0097] Ces modes peuvent le cas échéant combinés, sous réserve que ces combinaisons soient bien entendu compatibles avec la manifestation, au niveau du substrat, de l'activité biocide recherchée.

[0098] En particulier, un substrat fibreux peut contenir à titre de biocides au moins un virucide d'origine naturelle et au moins un agent bactériostatique et/ou bactéricide et/ou au moins un agent fongistatique et/ou fongicide.

[0099] Lorsque le biocide est la monolaurine, celle-ci peut être synthétisée in situ dans le milieu dédié à promouvoir l'immobilisation du biocide au niveau du substrat, lors de son procédé de préparation. La monolaurine est générée par réaction d'acide laurique et de glycérol en présence d'un catalyseur, le catalyseur étant de préférence un catalyseur de type zéolithe ou une lipase.

5. Agent humectant

[0100] Le substrat fibreux selon l'invention peut comprendre en outre au moins un agent humectant.

[0101] Au sens de l'invention, un agent humectant est un composé apte à procurer un effet d'hydratation ou encore hygroscopique.

[0102] A titre représentatif de ces agents humectants, peuvent être tout particulièrement considérés, dans le cadre de la présente invention, les composés de type polyol, tels que, par exemple, la glycérine, dite encore glycérol, le propylène glycol, le polyéthylène glycol, le butylène glycol, le triacétate de glycéryle, ou encore le sorbitol.

[0103] Selon une variante de réalisation préférée, l'agent humectant considéré est le glycérol. Selon une autre variante de réalisation, l'agent humectant considéré est choisi parmi les composés suivants :

- acide pidolique (PCA) et ses dérivés (arginine PCA, copper PCA, ethylhexyl PCA, lauryl PCA, magnésium PCA, sodium PCA, zinc PCA...),
- le gluconate de calcium,
- le fructose, le glucose, l'isomalt, le lactose, le maltitol, le mannitol, le polydextrose, le sorbitol, le saccharose ou le xylitol,
- l'acide glycyrrhizique et ses dérivés,
- l'histidine,
- l'acide hyaluronique et ses sels tels que l'hyaluronate de sodium,
- les hydrolysats de soie, de kératine ou de soja,
- le phytantriol,
- la soie, ou
- l'urée.

[0104] En particulier, un substrat fibreux conforme à l'invention peut contenir de 0,5 à 4 % en poids sec, par exemple de 1 à 3 % en poids sec d'agent(s) humectant(s), et notamment de glycérol, par rapport à son poids total.

6. Charges

[0105] Le substrat fibreux selon l'invention peut comprendre en outre au moins une charge, notamment minérale.

[0106] Plus précisément, ces charges sont notamment destinées à augmenter l'opacité, la blancheur et/ou l'imprimabilité dudit substrat fibreux.

[0107] La charge peut être choisie parmi les charges minérales, notamment le carbonate de calcium, le kaolin, le dioxyde de titane, le talc, les silices, les alumines hydratées, les silicates d'aluminium et leurs mélanges, et/ou parmi les charges organiques, notamment des charges ou pigments plastiques.

[0108] Un substrat fibreux selon l'invention peut comprendre de 2 % à 25 % en poids sec, de préférence de 5% à 15 % en poids sec de charge(s), par rapport au poids sec de fibres.

[0109] Selon un mode de réalisation préféré, le substrat fibreux comprend en masse au moins :

- de 40 % à 96 % en poids sec de fibres, notamment cellulosiques, par rapport au poids sec dudit substrat,
- de 1 % à 20 % en poids sec par rapport au poids sec de fibres, d'au moins un copolymère de styrène butadiène carboxylé, possédant de préférence une température de transition vitreuse allant de -30°C à -20°C, et plus préférentiellement de l'ordre de -25°C,
- de 0,5 % à 5 % en poids sec d'au moins un agent de précipitation cationique, par rapport au poids sec de fibres, de préférence une résine polyamide-polyamine-épichloridrine, et
- de 0,001 % à 1 % en poids sec d'au moins un agent biocide comprenant au moins du chlorure d'argent, et de

préférence en association avec au moins du carbamate de 3-iodo-2-propynylbutyle.

[0110] Selon un autre mode de réalisation préféré, le substrat fibreux comprend en masse au moins :

- 5 - de 60 % à 96 %, voire de 70 % à 96 % en poids sec de fibres, notamment cellulosiques, par rapport au poids sec dudit substrat,
- de 1 % à 10 %, voire de 3 % à 8 % en poids sec par rapport au poids sec de fibres, d'au moins un copolymère de styrène butadiène carboxylé, possédant de préférence une température de transition vitreuse allant de -30°C à -20°C, et plus préférentiellement de l'ordre de -25°C,
- 10 - de 0,8 % à 3,5 % en poids sec d'au moins un agent de précipitation cationique, par rapport au poids sec de fibres, de préférence une résine polyamide-polyamine-épichlorhydrine, et
- de 0,002 % à 0,5 % en poids sec de chlorure d'argent, de préférence en association avec de 0,01 % à 0,6 % en poids sec de carbamate de 3-iodo-2-propynylbutyle.

15 DESCRIPTION DU PROCEDE DE PREPARATION DU SUBSTRAT

[0111] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un substrat fibreux conforme à l'invention.

[0112] Plus précisément, ce procédé de fabrication comprend au moins les étapes consistant à :

- 20 a) disposer d'une suspension aqueuse comprenant des fibres, notamment cellulosiques, telles que définies ci-dessus et au moins une charge, notamment minérale, telle que définie ci-dessus,
- b) mettre en contact ladite suspension avec au moins une dispersion colloïdale d'au moins un polymère anionique tel que défini ci-dessus et d'au moins un agent de précipitation cationique tel que défini ci-dessus dans des conditions efficaces pour précipiter ledit polymère en surface desdites fibres,
- 25 c) élaborer un substrat fibreux à partir de ladite suspension, et
- d) égoutter, presser et sécher ledit substrat, obtenu à l'issue de l'étape c),

ledit procédé comprenant en outre au moins une étape consistant à mettre en contact ledit substrat mis en oeuvre en étape d) obtenu à l'issue de l'étape d) ou formé selon ledit procédé avec au moins un agent biocide dans des conditions efficaces pour immobiliser une quantité efficace dudit biocide au niveau dudit substrat, et ledit substrat fibreux étant imprégné en surface et en profondeur d'au moins un biocide.

[0113] Selon un mode de réalisation, ledit substrat fibreux est immergé lors de l'étape d) ou à l'issue de l'étape d) dans une solution contenant au moins un biocide avec si besoin une opération de séchage consécutive.

[0114] Selon un autre mode de réalisation, il est procédé à une pulvérisation en surface dudit substrat fibreux obtenu à l'issue de l'étape d), d'une solution contenant au moins un biocide,

[0115] Selon un autre mode de réalisation, il est procédé au couchage dudit substrat fibreux obtenu à l'issue de l'étape d), à l'aide d'une solution de couchage contenant au moins un biocide.

[0116] Selon un autre mode de réalisation, il est procédé au surfacage d'au moins une face dudit substrat, obtenu à l'issue de l'étape d), avec un bain de surfacage contenant au moins un biocide.

[0117] Selon un autre mode de réalisation, ledit substrat fibreux obtenu à l'issue de l'étape d), et de préférence ayant été consécutivement couché et/ou surfacé, est imprimé à l'aide d'une encre contenant au moins un biocide.

[0118] Selon un autre mode de réalisation, il est procédé à l'application sur au moins une face dudit substrat fibreux obtenu à l'issue de l'étape d), et de préférence ayant été consécutivement couché et/ou surfacé et imprimé, d'un vernis de surimpression contenant au moins un biocide.

[0119] Comme déjà précisé ci-dessus, ces différents modes d'immobilisation de l'agent biocide au niveau du substrat peuvent le cas échéant être combinés. Toutefois, ces combinaisons doivent être compatibles avec la manifestation, au niveau du substrat, de l'activité biocide recherchée.

[0120] En particulier, pour ces différents modes de réalisation, ledit substrat est mis en contact avec au moins un couple d'agents biocides, notamment un couple de carbamate de 3-iodo-2-propynylbutyle en association avec au moins du chlorure de didécyle diméthyle ammonium ou du chlorure d'argent, de préférence du chlorure d'argent. Cette mise en contact est plus particulièrement réalisée en une unique étape. En d'autres termes, le substrat est imprégné en simultané par les deux biocides.

[0121] Selon une variante préférée de réalisation, la suspension mise en oeuvre à l'étape c) comprend en outre au moins un agent de rétention des charges et un agent de collage de masse.

[0122] Ledit procédé de fabrication selon l'invention est un procédé en voie humide, notamment un procédé papetier. Il est par exemple mis en oeuvre sur une machine à papier mono-jet à table plate ou à forme ronde.

[0123] En variante, ladite machine à papier est une machine à papier multi-jet comprenant au moins deux organes de formation de feuille, par exemple choisis parmi les tables plates, les formes rondes et/ou les cylindres « shortformer ».

[0124] La réalisation de chacune des étapes du procédé n'est pas limitée à un mode de réalisation particulier.

[0125] Selon une variante de réalisation, le substrat fibreux peut être élaboré à l'étape c) par projection ou aspiration de la suspension sur une toile en mouvement. Toutefois, tout autre mode d'élaboration connu de l'homme du métier peut être considéré.

[0126] Selon l'invention, la suspension aqueuse de fibres et de charges, la dispersion colloïdale d'au moins un polymère anionique et l'agent de précipitation cationique, sont avantageusement introduits en masse.

[0127] En particulier, le polymère anionique est précipité en surface des fibres, en présence d'au moins un agent de précipitation cationique. Cette mise en présence peut être réalisée par l'ajout simultané ou séquentiel de la dispersion colloïdale d'au moins un polymère anionique et d'au moins un agent de précipitation cationique.

[0128] De préférence, l'agent de précipitation cationique est ajouté en premier à la suspension aqueuse, puis la dispersion d'au moins un polymère anionique est incorporée au mélange dans un second temps. Ce mode de réalisation, particulièrement avantageux en combinaison avec la mise en oeuvre de fibres de coton, permet de modifier la charge électrostatique des fibres pour les rendre cationiques et permettre ainsi la fixation et la précipitation des particules de polymère anionique sur les fibres rendues cationiques.

[0129] De préférence, le bain de surfacage est appliqué par une presse encolleuse sur au moins l'une des faces du substrat fibreux selon l'invention.

[0130] Comme évoqué précédemment, le procédé de fabrication selon l'invention peut comprendre une étape supplémentaire d'enduction ou de couchage sur une face, de préférence sur les deux faces, du substrat. L'enduction ou le couchage peut se faire par un système à lame d'air, un couchage rideau, par un système à crayon, à lame ou à racle, à rouleaux, en particulier pré-dosés, gravés ou à transfert.

DESCRIPTION DES APPLICATIONS ET AUTRES OBJETS REVENDIQUES

[0131] La présente invention concerne également l'utilisation d'un substrat fibreux selon l'invention pour préparer un billet de banque ou une feuille de sécurité.

[0132] De préférence, le billet de banque selon l'invention présente les mêmes propriétés que le substrat fibreux selon l'invention et mesurées selon les méthodes de caractérisation définies ci-dessus pour le substrat fibreux.

[0133] En particulier, le billet de banque selon l'invention possède une cohésion interne Scott Bond, appréciée selon la norme Tappi 569 om-09, supérieure à 1000 J/m², en particulier supérieure à 1300 J/m², voire supérieure à 1500 J/m².

[0134] De préférence le substrat présente une porosité après froissement qui est au plus égale à 80 mL/min, de préférence au plus égale à 50 mL/min, appréciée selon la norme ISO 5636-3. Ainsi que le montrent les exemples de réalisation détaillés ci-après, une telle porosité permet avantageusement une contamination moindre du substrat après froissement de celui-ci.

[0135] Selon un mode de réalisation, le substrat selon l'invention est une feuille de sécurité qui intègre au moins un élément de sécurité permettant l'authentification de ladite feuille.

[0136] En particulier, ledit élément de sécurité est choisi parmi les dispositifs visuels, notamment les dispositifs optiquement variables, dits OVD, les hologrammes, les dispositifs lenticulaires, les éléments à effet interférentiel, en particulier les éléments iridescents, les cristaux liquides, les pigments à effet orientables magnétiquement et les structures multicouches interférentielles. Ces dispositifs optiquement variables peuvent être présents sur des fils de sécurité intégrés dans le substrat fibreux ou, sur des bandes ou patches apposés ou imprimés sur le substrat fibreux.

[0137] À titre d'autre élément de sécurité visuel, on peut également citer les filigranes réalisés lors du procédé de fabrication du substrat fibreux.

[0138] En particulier, ledit élément de sécurité est choisi parmi les éléments dits luminescents, révélables sous UV ou sous IR, ces éléments luminescents pouvant se présenter sous forme de particules, de fibrettes, de planchettes, de fil de sécurité intégrés au moins en partie dans le substrat fibreux, de bandes ou patches apposés ou imprimés sur le substrat fibreux.

[0139] En particulier, ledit élément de sécurité est choisi parmi les éléments détectables automatiquement, notamment de manière optique ou magnétique, ces éléments détectables communément appelés marqueurs ou taggants étant intégrés dans le substrat fibreux ou dans des éléments de sécurité visuels ou luminescents.

[0140] Une feuille de sécurité selon l'invention peut également comporter un dispositif d'identification radio fréquence, dit RFID, apportant aussi une fonction d'identification et de traçabilité à la feuille de sécurité.

[0141] La présente invention concerne encore un document de sécurité comportant une feuille de sécurité selon l'invention.

[0142] De préférence, le document de sécurité selon l'invention est un document officiel, en particulier une pièce d'identité, un passeport, un titre de séjour ou un visa.

[0143] Les exemples détaillés ci-après sont présentés à titre illustratif et non limitatif du domaine de l'invention.

Exemple**MATERIELS, ET METHODES DE MESURES****Résistance à la cohésion interne**

[0144] La cohésion interne (ou résistance à la délamination) est mesurée à l'aide d'un appareil SCOTT, modèle B, N°ES033, selon la norme Tappi 569 om-09 adaptée comme suit, voir également <http://www.districtest.fr/produit/internal-bond-tester/>. En raison de la forte résistance à la délamination des papiers mesurés, des cavaliers triangulaires ont été utilisés. Les valeurs ainsi obtenues sont de 4 à 5 fois inférieures à celles obtenues selon la norme précitée avec des cavaliers carrés (la délamination étant plus facile avec des cavaliers triangulaires) et sont donc à considérer que pour la comparaison entre eux des différents papiers testés ci-après.

Exemple 1 : Préparation d'un substrat fibreux de type papier selon l'invention et d'un substrat non conforme à l'invention.

[0145] Deux bases de papiers destinés à la fabrication de billets de banque sont préparées.

[0146] Leurs compositions sont les suivantes :

Base 1 : 100 parts en sec de fibres cellulosiques raffinées, 5 parts en sec de dioxyde de titane, 2,5 parts en sec de résine polyamide-polyamine-épichlorhydrine PAAE.

Base 2 : 95 parts en sec de fibres cellulosiques raffinées, 5 parts en sec de dioxyde de titane, 2,5 parts en sec de résine PAAE et 5 parts en sec de copolymère de styrène butadiène carboxylé dont la Tg est de -25°C (Latex Dow XZ 94755.04 désormais dénommé LIGOS U 4056 et commercialisé par la société Trinseo).

[0147] Chacune des bases subit un traitement en presse à encolleuse parmi les traitements suivants :

Traitement A (sans biocide) :

[0148]

1^{er} passage dans un bain (i) comprenant 3,5 % d'alcool polyvinylique (PVA) et 2,8 % de glycérine, la reprise humide est de 60 %

2^{ème} passage dans un bain (ii) comprenant 3% de PVA et 2,8% de glycérine, la reprise humide est de 50 %.

Traitement B (intégrant un agent bactériostatique et un agent fongicide) :

[0149]

1^{er} passage dans un bain (i) comprenant 3,5 % d'alcool polyvinylique (PVA) , 2,8 % de glycérine et 1,5 % de chlorure de didécyle diméthyle ammonium à 51 % d'extrait sec, la reprise humide est de 60 %

2^{ème} passage dans un bain (ii) comprenant 3 % de PVA et 2,8 % de glycérine et 2 % de carbamate de 3-iodo-2-propynylbutyle à 20 % d'extrait sec, la reprise humide est de 50 %.

[0150] On obtient ainsi quatre papiers différents, sur lesquels des tests d'activité bactérienne ainsi que des mesures Bendtsen sont réalisés avant et après froissement.

[0151] La charge microbienne assimilable (CMA) est définie comme le nombre de bactéries *Staphylococcus aureus* présentes sur le papier après inoculation par immersion de l'inoculum pendant une minute, égouttage puis extraction. L'inoculum utilisé est un inoculum de *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 à une concentration de 2,11.106 UFC/ml (Unité Formant Colonie / ml).

[0152] Comme précisé ci-dessus, les mesures de perméabilité à l'air Bendtsen (en cm³/min) aussi dite porosité Bendtsen sont effectuées selon la norme ISO 5636-3.

[0153] Les mesures sont réalisées avant et après 8 froissements, réalisés par un appareil de la marque IGT « NBS Crumbling Device ».

[Tableau 1]

Mesure	Froissements	Papier base sans polymère anionique		Papier base avec polymère anionique	
		Traitement A : sans biocide (comparatif)	Traitement B : avec biocide (comparatif)	Traitement A : sans biocide (comparatif)	Traitement B : avec biocide (selon l'invention)
CMA	0	112500	755	123000	35
	8	211000	1325	211500	0
Porosité Bendtsen	0	3,1	0,9	5,2	2,3
	8	67	40	58	37
Cohésion interne	0	565	470	711	677
	8	434	332	510	439

[0154] Ces résultats montrent que le traitement d'un substrat biocide (traitement B) avec un polymère anionique pérennise significativement au niveau du substrat les propriétés biocides. L'augmentation de la résistance au froissement, reflétée par une valeur de porosité moindre, profite significativement aux propriétés biocides. La variation de la cohésion interne entre le traitement A et le traitement B est en outre davantage limitée pour le papier base avec polymère anionique.

Exemple 2 : Traitement B alternatif

[0155] En variante on réalise un papier à partir de la base 2 à laquelle on applique un traitement B'. Le traitement B' correspondant au traitement B dans lequel le chlorure de didécyle diméthyle ammonium est remplacé par un chlorure d'argent. Les quantités de chlorure d'argent et de carbamate de 3-iodo-2-propynylbutyle dans le traitement B' sont déterminées de façon à obtenir, en poids sec par rapport au substrat fibreux, 0,0036 % de chlorure d'argent et 0,15 % de carbamate de 3-iodo-2-propynylbutyle soit un total de 0,1536 % de biocide en poids sec par rapport au substrat fibreux.

[0156] Les conclusions présentées ci-avant sont confirmées.

Revendications

1. Substrat fibreux obtenu par voie humide, résistant au froissement et à la salissure **caractérisé en ce qu'il** comprend en masse au moins :

- de 40 % à 96 % en poids sec de fibres, notamment cellulosiques, par rapport au poids sec dudit substrat,
- de 1 % à 20 % en poids sec par rapport au poids sec de fibres, d'au moins un polymère anionique présentant une température de transition vitreuse supérieure à - 40 °C, en particulier carboxylé,
- de 0,5 % à 5 % en poids sec d'au moins un agent de précipitation cationique, par rapport au poids sec de fibres, et
- de 0,001 % à 1 % en poids sec d'au moins un agent biocide,

ledit polymère anionique étant présent sous une forme précipitée en surface desdites fibres, et ledit substrat fibreux étant imprégné en surface et en profondeur d'au moins un biocide.

2. Substrat fibreux selon la revendication 1 possédant une porosité après froissement qui est au plus égale à 80 mL/min, appréciée selon la norme ISO 5636-3, et/ou une cohésion interne Scott Bond, appréciée selon la norme Tappi 569 om-09 ou selon la norme ISO 16260, supérieure à 1000 J/m², en particulier supérieure à 1300 J/m², voire supérieure à 1500 J/m².

3. Substrat fibreux selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de 1 % à 10 % en poids sec, et plus préférentiellement de 3 % à 8 % en poids sec de polymère(s) anionique(s), par rapport au poids sec de fibres.

4. Substrat fibreux selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit polymère anionique possède des fonctions carboxylées.

5. Substrat fibreux selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit polymère anionique est obtenu par homo-polymérisation d'au moins un monomère ou co-polymérisation d'au moins deux monomères

choisi(s) parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylonitrile, l'acrylate d'alkyle, le méthacrylate d'alkyle, l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylol acrylamide, le styrène et le butadiène, et en particulier est choisi parmi les homo- et co-polymères acryliques, les homo- et co-polymères acrylates, les copolymères carboxylés de styrène-butadiène et leurs mélanges.

6. Substrat fibreux selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit polymère anionique possède une température de transition vitreuse supérieure à 23 °C, et en particulier est choisi parmi les polyacryliques, les polyacrylates, les polyacrylamides, les formes anioniques de polystyrènes, de polyvinyles, de polyéthylènes, de polyuréthanes, et leurs mélanges.
7. Substrat fibreux selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel ledit polymère anionique est un polyuréthane anionique carboxylé choisi parmi les formes anioniques de polyuréthane-polyesters, polyuréthane-polyéthers et polyuréthane-polycarbonates et leurs mélanges et de préférence est au moins un polyuréthane-polyester.
8. Substrat fibreux selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit polymère anionique est un copolymère de styrène-butadiène carboxylé, et possède de préférence une température de transition vitreuse allant de -30°C à -20°C, notamment de -27°C à -23°C, et plus préférentiellement de l'ordre de -25°C.
9. Substrat fibreux selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'agent de précipitation cationique est choisi parmi les polychlorures d'aluminium, les polymères cationiques solubles dans l'eau, notamment parmi les amidons cationiques, les polyamides, les polyacrylamides, les polyéthylèneimines, les polyvinylamines et leurs mélanges, l'agent de précipitation cationique comprenant en particulier au moins une résine polyamide, et plus particulièrement une résine polyamide-polyamine-épichlorhydrine.
10. Substrat fibreux selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant au moins un biocide, ledit biocide étant un mélange d'au moins deux agents biocides, l'un étant un agent bactériostatique et/ou bactéricide et l'autre un agent fongistatique et/ou fongicide, le substrat fibreux contenant de préférence au moins un agent fongistatique et/ou fongicide à base d'iodopropynyl butylcarbamate sous forme de dispersion aqueuse.
11. Substrat fibreux selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit substrat fibreux comprend au moins un couple d'agents biocides contenant au moins un carbamate de 3-iodo-2-propynylbutyle, de préférence en association avec au moins du chlorure de didécyle diméthyle ammonium ou du chlorure d'argent, et plus préférentiellement en association avec au moins du chlorure d'argent.
12. Substrat fibreux selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant au moins du chlorure de didécyle diméthyle ammonium ou du chlorure d'argent, de préférence au moins du chlorure d'argent, à titre d'agent biocide.
13. Substrat fibreux selon l'une quelconque des revendications précédentes contenant en outre au moins un agent humectant, notamment choisi parmi les polyols et plus particulièrement le glycérol.
14. Substrat fibreux selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant au moins un biocide au niveau d'une couche de surfaçage et/ou de couchage déposée(s) sur au moins l'une de ses faces.
15. Substrat fibreux selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant au moins un biocide au niveau d'une encre, imprimée sur au moins l'une de ses faces, et/ou comprenant au moins un biocide au niveau d'un vernis, notamment de surimpression, déposé sur au moins l'une de ses faces.
16. Substrat fibreux selon l'une quelconque des revendications précédentes **caractérisé en ce qu'il s'agit d'un substrat pour billet de banque.**
17. Procédé de fabrication d'un substrat fibreux selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, comprenant au moins les étapes consistant à :
 - a) disposer d'une suspension aqueuse comprenant des fibres, notamment cellulosiques, et au moins une charge, notamment minérale,
 - b) mettre en contact ladite suspension avec au moins une dispersion colloïdale d'au moins un polymère anionique

et au moins un agent de précipitation cationique dans des conditions efficaces pour précipiter ledit polymère en surface desdites fibres,

c) élaborer un substrat fibreux à partir de ladite suspension, et

d) égoutter, presser et sécher ledit substrat, obtenu à l'issue de l'étape c),

ledit procédé comprenant en outre au moins une étape consistant à mettre en contact ledit substrat mis en oeuvre en étape d) obtenu à l'issue de l'étape d) ou formé selon le procédé avec au moins un agent biocide dans des conditions efficaces pour immobiliser une quantité efficace dudit biocide au niveau dudit substrat, et ledit substrat fibreux étant imprégné en surface et en profondeur d'au moins un biocide. et le cas échéant comprenant une étape supplémentaire d'enduction ou de couchage sur une face, de préférence sur les deux faces dudit substrat.

18. Procédé selon la revendication précédente, ledit substrat étant mis en contact avec au moins un couple d'agents biocides, notamment un couple de carbamate de 3-iodo-2-propynylbutyle en association avec au moins du chlorure de didécyle diméthyle ammonium ou du chlorure d'argent, de préférence du chlorure d'argent, en particulier en une unique étape.

Patentansprüche

1. Faseriges Substrat, das durch ein Nassverfahren erhalten wird, knitter- und schmutzbeständig ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** es massebezogen mindestens umfasst:

- 40 bis 96 Trockengewichts-% Fasern, insbesondere cellulosische, bezogen auf das Trockengewicht des Substrats,

- 1 bis 20 Trockengewichts-%, bezogen auf das Trockengewicht der Fasern, mindestens eines anionischen Polymers, das eine Glasübergangstemperatur von mehr als

- 40 °C aufweist, insbesondere carboxyliert,

- 0,5 bis 5 Trockengewichts-% mindestens eines kationischen Ausfällungsmittels, bezogen auf das Trockengewicht der Fasern, und

- 0,001 bis 1 Trockengewichts-% mindestens eines bioziden Mittels,

wobei das anionische Polymer in einer ausgefällten Form an der Oberfläche der Fasern vorliegt und wobei das faserige Substrat an der Oberfläche und in der Tiefe mit mindestens einem Biozid imprägniert ist.

2. Faseriges Substrat nach Anspruch 1, das eine Porosität nach dem Knittern besitzt, die höchstens 80 mL/min beträgt, bewertet nach der Norm ISO 5636-3, und/oder eine innere Scott-Bond-Haftfestigkeit, bewertet nach der Norm Tappi 569 om-09 oder nach der Norm ISO 16260, von mehr als 1000 J/m², insbesondere mehr als 1300 J/m² oder sogar mehr als 1500 J/m².

3. Faseriges Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend 1 bis 10 Trockengewichts-% und noch bevorzugter 3 bis 8 Trockengewichts-% anionische(s) Polymer(e), bezogen auf das Trockengewicht der Fasern.

4. Faseriges Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das anionische Polymer carboxylierte Funktionen besitzt.

5. Faseriges Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das anionische Polymer durch Homopolymerisation mindestens eines Monomers oder Copolymerisation von mindestens zwei Monomeren erhalten wird, das(die) unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylol-Acrylamid, Styrol und Butadien gewählt ist(sind) und insbesondere unter den Acryl-Homo- und -Copolymeren, den Acrylat-Homo- und -Copolymeren, den carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren und ihren Mischungen gewählt ist.

6. Faseriges Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das anionische Polymer eine Glasübergangstemperatur von mehr 23 °C besitzt und insbesondere unter den Polyacrylen, den Polyacrylaten, den Polyacrylamiden, den anionischen Formen von Polystyrolen, von Polyvinylen, von Polyethylenen, von Polyurethanen und ihren Mischungen gewählt ist.

7. Faseriges Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das anionische Polymer ein carboxyliertes anioni-

sches Polyurethan ist, das unter den anionischen Formen von Polyurethan-Polyestern, Polyurethan-Polyethern und Polyurethan-Polycarbonaten und ihren Mischungen gewählt ist und bevorzugt mindestens ein Polyurethan-Polyester ist.

- 5 8. Faseriges Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das anionische Polymer ein carboxyliertes Styrol-Butadien-Copolymer ist und bevorzugt eine Glasübergangstemperatur von -30 °C bis -20 °C, insbesondere von -27 °C bis -23 °C und noch bevorzugter in der Größenordnung von -25 °C besitzt.
- 10 9. Faseriges Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das kationische Ausfällungsmittel unter den Aluminium-Polychloriden, den wasserlöslichen kationischen Polymeren, insbesondere unter den kationischen Stärken, den Polyamiden, den Polyacrylamiden, den Polyethyleniminen, den Polyvinylaminen und ihren Mischungen gewählt ist, wobei das kationische Ausfällungsmittel insbesondere mindestens ein Polyamidharz und in noch besonderer Weise ein Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Harz umfasst.
- 15 10. Faseriges Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend mindestens ein Biozid, wobei das Biozid eine Mischung aus mindestens zwei bioziden Mitteln ist, wobei das eine ein bakteriostatisches und/oder bakterizides Mittel und das andere ein fungistatisches und/oder fungizides Mittel ist, wobei das faserige Substrat bevorzugt mindestens ein fungistatisches und/oder fungizides Mittel auf Basis von Iodopropynylbutylcarbamate in Form einer wässrigen Dispersion enthält.
- 20 11. Faseriges Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das faserige Substrat mindestens ein Paar biozide Mittel umfasst, das mindestens ein 3-Iod-2-Propynylbutylcarbamate enthält, bevorzugt in Kombination mit mindestens Didecyldimethylammoniumchlorid oder Silberchlorid und noch bevorzugter in Kombination mit mindestens Silberchlorid.
- 25 12. Faseriges Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend mindestens Didecyldimethylammoniumchlorid oder Silberchlorid, bevorzugt mindestens Silberchlorid, als biozides Mittel.
- 30 13. Faseriges Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend ferner mindestens ein Befeuchtungsmittel, das insbesondere unter den Polyolen und in noch besonderer Weise dem Glycerol gewählt ist.
- 35 14. Faseriges Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend mindestens ein Biozid an einer Oberflächenbehandlungs- und/oder Streichschicht, die auf mindestens eine seiner Seiten aufgebracht ist(sind).
- 40 15. Faseriges Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend mindestens ein Biozid an einer Tinte, die auf mindestens eine seiner Seiten gedruckt ist, und/oder umfassend mindestens ein Biozid an einem Lack, insbesondere einem Überdrucklack, der auf mindestens eine seiner Seiten aufgebracht ist.
- 40 16. Faseriges Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um ein Substrat für eine Banknote handelt.
- 45 17. Verfahren zur Herstellung eines faserigen Substrats nach einem der Ansprüche 1 bis 16, umfassend mindestens die in Folgendem bestehenden Schritte:
 - 45 a) Bereitstellen einer wässrigen Suspension, die Fasern, insbesondere cellulosische, und mindestens einen Füllstoff, insbesondere mineralisch, umfasst,
 - b) Inkontaktbringen der Suspension mit mindestens einer kolloidalen Dispersion mindestens eines anionischen Polymers und mindestens eines kationischen Ausfällungsmittels unter Bedingungen, die wirksam sind, um das Polymer an der Oberfläche der Fasern auszufällen,
 - 50 c) Bereiten eines faserigen Substrats aus der Suspension und
 - d) Abtropfen, Pressen und Trocknen des am Ende des Schritts c) erhaltenen Substrats, wobei das Verfahren ferner mindestens einen Schritt umfasst, der darin besteht, das im Schritt d) verarbeitete, am Ende des Schritts d) erhaltene oder gemäß dem Verfahren gebildete Substrat mit mindestens einem bioziden Mittel unter Bedingungen in Kontakt zu bringen, die wirksam sind, um eine wirksame Menge des Biozids an dem Substrat zu immobilisieren, und wobei das faserige Substrat an der Oberfläche und in der Tiefe mit mindestens einem Biozid imprägniert ist,
 - 55 und gegebenenfalls umfassend einen zusätzlichen Schritt des Beschichtens oder Streichens auf einer Seite, bevorzugt auf beiden Seiten des Substrats.

18. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei das Substrat mit mindestens einem Paar biozide Mittel in Kontakt gebracht wird, insbesondere einem Paar aus 3-Iod-2-propynylbutylcarbamate in Kombination mit mindestens Didecyldimethylammoniumchlorid oder Silberchlorid, bevorzugt Silberchlorid, insbesondere in einem einzigen Schritt.

Claims

1. Fibrous substrate obtained by a wet-laid process, resistant to crumpling and soiling, **characterized in that** it comprises, by mass, at least:

- from 40% to 96% by dry weight of fibres, in particular cellulosic fibres, relative to the dry weight of said substrate,
- from 1% to 20% by dry weight, relative to the dry weight of fibres, of at least one anionic polymer having a glass transition temperature of greater than -40°C , which is in particular carboxylated,
- from 0.5% to 5% by dry weight of at least one cationic precipitation agent, relative to the dry weight of fibres, and
- from 0.001% to 1% by dry weight of at least one biocidal agent,

said anionic polymer being present in a form precipitated on the surface of said fibres, and said fibrous substrate being impregnated at the surface and in depth with at least one biocide.

2. Fibrous substrate according to Claim 1, having a porosity after crumpling which is at most equal to 80 mL/min, assessed in accordance with the standard ISO 5636-3, and/or a Scott Bond internal cohesion, assessed in accordance with the standard Tappi 569 om-09 or in accordance with the standard ISO 16260, of greater than 1000 J/m^2 , in particular greater than 1300 J/m^2 , or even greater than 1500 J/m^2 .

3. Fibrous substrate according to either one of the preceding claims, comprising from 1% to 10% by dry weight, and more preferentially from 3% to 8% by dry weight of anionic polymer(s), relative to the dry weight of fibres.

4. Fibrous substrate according to any one of the preceding claims, wherein said anionic polymer possesses carboxylated functions.

5. Fibrous substrate according to any one of the preceding claims, wherein said anionic polymer is obtained by homopolymerization of at least one monomer or copolymerization of at least two monomers chosen from acrylic acid, methacrylic acid, acrylonitrile, alkyl acrylate, alkyl methacrylate, acrylamide, methacrylamide, N-methylolacrylamide, styrene and butadiene, and in particular is chosen from acrylic homo- and copolymers, acrylate homo- and copolymers, carboxylated styrene-butadiene copolymers and mixtures thereof.

6. Fibrous substrate according to any one of the preceding claims, wherein said anionic polymer has a glass transition temperature of greater than 23°C , and in particular is chosen from polyacrylics, polyacrylates, polyacrylamides, anionic forms of polystyrenes, of polyvinyls, of polyethylenes, of polyurethanes, and mixtures thereof.

7. Fibrous substrate according to one of Claims 1 to 3, wherein said anionic polymer is a carboxylated anionic polyurethane chosen from anionic forms of polyurethane polyesters, polyurethane polyethers and polyurethane polycarbonates and mixtures thereof and preferably is at least one polyurethane polyester.

8. Fibrous substrate according to any one of the preceding claims, wherein said anionic polymer is a carboxylated styrene-butadiene copolymer and preferably has a glass transition temperature ranging from -30°C to -20°C , in particular from -27°C to -23°C , and more preferentially of the order of -25°C .

9. Fibrous substrate according to any one of the preceding claims, wherein the cationic precipitation agent is chosen from polyaluminium chlorides, watersoluble cationic polymers, in particular from cationic starches, polyamides, polyacrylamides, polyethyleneimines, polyvinylamines and mixtures thereof, the cationic precipitation agent in particular comprising at least one polyamide resin, and more particularly a polyamide-polyamine-epichlorohydrin resin.

10. Fibrous substrate according to any one of the preceding claims, comprising at least one biocide, said biocide being a mixture of at least two biocidal agents, one being a bacteriostatic and/or bactericidal agent and the other a fungistatic and/or fungicidal agent, the fibrous substrate preferably containing at least one fungistatic and/or fungicidal agent based on iodopropynyl butylcarbamate in the form of an aqueous dispersion.

11. Fibrous substrate according to any one of the preceding claims, wherein said fibrous substrate comprises at least one pair of biocidal agents containing at least one 3-iodo-2-propynylbutyl carbamate, preferably in combination with at least didecyldimethylammonium chloride or silver chloride, and more preferentially in combination with at least silver chloride.
12. Fibrous substrate according to any one of the preceding claims, comprising at least didecyldimethylammonium chloride or silver chloride, preferably at least silver chloride, as biocidal agent.
13. Fibrous substrate according to any one of the preceding claims, additionally containing at least one humectant, in particular chosen from polyols and more particularly glycerol.
14. Fibrous substrate according to any one of the preceding claims, comprising at least one biocide at a surfacing and/or coating layer deposited on at least one of its faces.
15. Fibrous substrate according to any one of the preceding claims, comprising at least one biocide at an ink, imprinted onto at least one of its faces, and/or comprising at least one biocide at a varnish, in particular overprint varnish, deposited on at least one of its faces.
16. Fibrous substrate according to any one of the preceding claims, **characterized in that** it is a substrate for a banknote.
17. Process for manufacturing a fibrous substrate according to any one of Claims 1 to 16, comprising at least the steps consisting in:
 - a) providing an aqueous suspension comprising fibres, in particular cellulosic fibres, and at least one filler, in particular mineral filler,
 - b) contacting said suspension with at least one colloidal dispersion of at least one anionic polymer and at least one cationic precipitation agent under conditions effective for precipitating said polymer at the surface of said fibres,
 - c) creating a fibrous substrate from said suspension, and
 - d) draining, pressing and drying said substrate obtained on conclusion of step c),said process additionally comprising at least one step consisting in contacting said substrate employed in step d) obtained on conclusion of step d) or formed according to the process with at least one biocidal agent under conditions effective for immobilizing an effective amount of said biocide at said substrate, and said fibrous substrate being impregnated at the surface and in depth with at least one biocide, and where appropriate comprising an additional step of surface application or coating on one face, preferably on both faces of said substrate.
18. Process according to the preceding claim, said substrate being contacted with at least one pair of biocidal agents, in particular a pair of 3-iodo-2-propynylbutyl carbamate in combination with at least didecyldimethylammonium chloride or silver chloride, preferably silver chloride, in particular in a single step.

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

- EP 2457440 A [0006]
- EP 2427051 A [0006]
- EP 2637500 A [0006]