



(11)

EP 2 761 084 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
06.04.2016 Bulletin 2016/14

(51) Int Cl.:
D21H 19/16 (2006.01) **D21H 19/20** (2006.01)
D21H 21/18 (2006.01) **D21H 21/40** (2006.01)
B42D 15/00 (2006.01) **D21H 19/24** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **12762308.0**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2012/068968

(22) Date de dépôt: **26.09.2012**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2013/045496 (04.04.2013 Gazette 2013/14)

(54) PROCEDE DE TRAITEMENT DE SURFACE D'UN BILLET DE BANQUE

VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENBEHANDLUNG EINES GELDSCHEINES

PROCESS FOR SURFACE TREATMENT OF A BANKNOTE

(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**

- **CHAPEAU, Guillaume**
F-35340 Erce Pres Liffre (FR)
- **GILLOT, Julien**
F-35410 Veneffles (FR)

(30) Priorité: **27.09.2011 FR 1158646**

(74) Mandataire: **Regimbeau**
Parc d'affaires Cap Nord A
2, allée Marie Berhaut
CS 71104
35011 Rennes Cedex (FR)

(43) Date de publication de la demande:
06.08.2014 Bulletin 2014/32

(73) Titulaires:

- **Oberthur Fiduciaire SAS**
75008 Paris (FR)
- **Solvay Specialty Polymers Italy S.p.A.**
20021 Bollate (MI) (IT)

(56) Documents cités:
EP-A1- 1 783 273 EP-A1- 2 357 278
WO-A1-2009/150117 WO-A2-2009/077536
US-A1- 2007 017 647

(72) Inventeurs:

- **BORDE, Xavier**
F-35410 Osse (FR)

EP 2 761 084 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] Le billet de banque, initialement appelé papier-monnaie, existe depuis le X^{ème} siècle. Ce moyen de paiement fut introduit par les négociants en thé chinois pour éviter le transport des monnaies métalliques. Les premiers billets émis officiellement en France le furent pour la première fois en 1803. Depuis ses débuts, le papier-monnaie est fabriqué à l'aide de coton. Depuis une trentaine d'années cependant, le coton cède un peu de terrain au(x) polymère(s), plus résistants selon ses promoteurs. Que le support du billet soit en coton ou en polymère(s), sa fabrication et sa valorisation restent inchangées.

[0002] Une succession de procédés d'impression et de sécurisation (ex offset sec, offset humide, taille douce, flexographie, sérigraphie ou encore le marquage à chaud...) permet d'aboutir à un produit final à haute valeur ajoutée.

[0003] Il est ainsi primordial de donner une longévité accrue à ce billet, pour éviter qu'il ne se détériore trop rapidement.

[0004] Si l'on veut accroître la longévité de ces imprimés de valeur, il est fondamental de comprendre les raisons qui amènent au retrait des billets.

[0005] La complexité de réalisation d'un billet est par nature une condition essentielle pour décourager les tentatives de contrefaçons.

[0006] Une dissuasion efficace est obtenue en apposant plusieurs types de sécurité de différents niveaux.

[0007] Les éléments sécurisés de premier niveau sont des éléments détectables à l'oeil nu, en lumière du jour ou artificielle et ne nécessitant pas l'utilisation d'un appareil particulier.

[0008] La présence d'un filigrane, de fibres colorées, d'éléments visibles en transvision, ou encore les reliefs tactiles que produit une impression en taille douce, sont des exemples d'éléments de premier niveau.

[0009] Les sécurités dites de second niveau sont des éléments détectables à l'aide d'appareils technologiquement modestes tels que des lampes UV ou IR. Ceci permet l'authentification des billets au sein de divers organismes (commerces, centres bancaires etc.). On peut ainsi distinguer des motifs ou des textes imprimés à l'encre invisible mais visible sous rayonnement ultra-violet ou infra rouge, des fibres fluorescentes, des fils magnétiques etc...

[0010] Enfin, le troisième niveau de sécurité nécessite des appareils sophistiqués et, par conséquent, un investissement élevé. Ce sont principalement les banques centrales qui examinent ces sécurités, telles que les traceurs présents dans les billets.

[0011] Une des conditions nécessaires pour garantir le rôle de ces sécurités et leur authentification correcte dans le temps est le bon vieillissement du billet. Les banques centrales se doivent d'échanger tout billet retourné (causes diverses : salissure, déchirure, mutilations...) s'il est identifiable à au moins 50%. Il est donc fondamental de pouvoir discerner et contrôler les multiples éléments qui le composent.

[0012] Les banques centrales montrent ainsi de plus en plus d'intérêt pour des billets plus durables, tant en termes de résistance mécanique que de résistance chimique.

[0013] De cette manière, un billet plus propre, plus hygiénique et d'une durée de vie allongée pourrait être mis en circulation tout en assurant des coûts de cycle de vie moins élevés.

[0014] Toutefois, pour créer un tel produit, il est nécessaire de comprendre ce qui fragilise réellement les billets, poussant à un retrait de la circulation.

[0015] Plusieurs études ont été réalisées par les banques centrales afin de caractériser les causes possibles de retrait des billets. Parmi les diverses causes citées (**DE HEIJ Hans**, *Durable Banknotes: an overview*. In : Présentation of the BPC / Paper Committee to the BPC, May 2002, Prague.), une cause se démarque des autres : la salissure.

[0016] Elle serait responsable, à hauteur de 60 à 80%, du retrait des billets de banque de la circulation. Un des principaux éléments de cette salissure est constitué de sébum humain, corps gras naturellement présent à la surface de la peau.

[0017] Pour cette raison, les acteurs du métier et notamment les papetiers tentent d'apporter des solutions telles que des papiers « Haute Durabilité » ou des couchages antisalissure par exemple. Ils permettent respectivement de renforcer la résistance mécanique et la résistance chimique des billets.

[0018] Ainsi, différents assemblages sont proposés par les papetiers. Les différences varient entre la composition du matelas fibreux (100% coton, mélange fibres naturelles, mélange fibres naturelles et synthétiques, polymère etc.) et les « sauces » de couchage/d'imprégnation utilisées.

[0019] Par exemple, les fibres naturelles autres que celles de coton peuvent être de lin ou d'abaca, les fibres synthétiques sont à base de polyéthylène, polypropylène. Le support peut même être constitué exclusivement de polypropylène bi-orienté.

[0020] Quant au couchage antisalissure, il peut s'agir par exemple de sauces à base de polyuréthane ou de latex. Ces derniers exemples sont bien entendu non exhaustifs, chaque papier haute durabilité ayant ses propres particularités selon les différents fournisseurs.

[0021] Mais, en définitive, les propriétés finales conférées à ces papiers sont mitigées. En effet, certains papiers gagnent en terme de résistance mécanique tandis que d'autres se sont améliorés en terme de propriétés antisalissure mais ces supports doivent conserver cette caractéristique inaliénable qu'est l'imprimabilité.

[0022] Ces nouveaux papiers, outre leur coût renchéri, ont aussi un autre point faible. Suite aux traitements qu'ils ont subis lors de la fabrication du papier, si la longévité des supports est accrue, cela ne garantit en rien la protection des impressions de sécurité, aspect fondamental évoqué ci-avant.

[0023] Dans le document WO02051638 est décrite une technique qui consiste à opérer un vernissage en flexographie du support à la fin du procédé de fabrication du billet. Ce vernis apposé en surimpression améliore la résistance à la salissure du billet et protège ainsi l'impression dans sa totalité. Par un seul passage en machine, sans retournement, on protège les deux faces du billet, c'est à dire à la fois les encres déposées et le support, de la salissure. Ce vernis à séchage UV est par exemple un de ceux proposés par Sicpa sous les références SicpaProtect 889354 et 889405. D'autres références fonctionnent également comme les vernis de Schmidt Rhyner WESSCO Protector 36.298.42 et celui d'Actega TerraGloss UV Special Coating VP-HB 100-080.

[0024] Un test de salissure (dont le mode opératoire sera décrit plus loin) est caractérisé comme le différentiel de mesure de la luminance L d'un échantillon sali et d'un échantillon témoin non sali sur une portion non imprimée. Ainsi, un papier vélin blanc formé de 100% de coton présente, lorsqu'il est soumis à ce test, un ΔL d'environ 20-30 unités et ce même papier vernis avec la référence SicpaProtect 889354 imprimé en flexographie, avec un anilox de 6/6,5 cm³ (soit environ 2g/m² transféré) un ΔL comprise entre 14 et 18, soit un gain se situant autour de 40%.

[0025] Ce résultat est déjà appréciable en lui-même mais, malheureusement, les qualités hydrophobes et oléophobes d'un tel papier vernis avec la référence SicpaProtect 889354 sont assez faibles.

[0026] Par ailleurs, il est connu dans le domaine des emballages alimentaires de vouloir protéger ces derniers contre l'agression des jus, sauces et autres graisses, au moins jusqu'au moment où les produits qu'ils renferment vont être consommés.

[0027] La société Solvay, par exemple, propose des produits à base de fluor dont les propriétés anti adhérentes sont par ailleurs bien connues. Plusieurs références présentent les propriétés d'hydrophobie et d'oléophobie recherchées, notamment deux dispersions aqueuses à base de perfluoro-polyéther (PFPE, X-[(CF₂-CF₂-O)_m-(CF₂O)_n]-X). Un premier produit, référencé FOMBLIN ou 5134X contient du PFPE-uréthane, un autre produit, référencé 5135X, contient du PFPE phosphate sels d'ammonium. Une autre référence à base de PFPE-uréthane et contenant des solvants organiques, est fonctionnalisée, c'est-à-dire que la molécule de base contient en plus, des fonctions chimiques réactives. Elle est apte à être mélangée avec des matrices de vernis polymérisables sous rayonnement UV et peut donc réagir en formant des liaisons chimiques avec ces dernières pour renforcer son ancrage/accroche. Ces produits ont été créés pour répondre aux problèmes de santé et environnementaux liés au PFOA (perfluoro-ocatnoïque acide) et PFOS (perfluoro-octane sulfonate). Les produits précédemment cités, à base de PFPE, ne contiennent ni PFOA ni PFOS et leurs produits de dégradation non plus.

[0028] Ces produits confèrent de bonnes propriétés barrières aux huiles et aux graisses aux supports en papier et ou en carton. Ils sont tous deux utilisés comme traitement de surface, applicable par flexographie, héliogravure ou tout autre procédé habituel de couchage.

[0029] Le dépôt à la surface crée une barrière chimique invisible de PFPE. Ces références sont couramment utilisées dans l'industrie de l'emballage alimentaire (par exemple sac à produit alimentaire pour les animaux, boîtes à pizza). De surcroît, leur accréditation au contact alimentaire atteste de leur innocuité.

[0030] Dans le WO 2009/077536 est décrite une technique de fabrication de documents de sécurité faisant usage de perfluoro(alkyl vinyl éther)s notamment.

[0031] Le présent demandeur propose donc de remédier aux inconvénients cités précédemment à propos des vernis à usage fiduciaire par un procédé qui permet de renforcer l'ensemble des propriétés présidant à la longévité d'un billet, à savoir la résistance à la salissure, l'hydrophobie, l'oléophobie, de manière à diminuer la rétention de particules macroscopiques de salissures, à repousser, grâce à des effets barrières quantifiables, l'eau de la sueur et les corps gras du sébum.

[0032] Ainsi, la présente invention se rapporte à un procédé de traitement de surface d'un billet de banque qui comporte, au moins sur l'une de ses faces opposées, au moins une impression consistant en au moins un motif, cette face et son impression associée étant recouverts d'un revêtement de protection transparent, caractérisé par le fait que l'on procède à la mise en place par impression d'un revêtement contenant un vernis et un composé chimique organique incorporant des atomes de fluor sous forme d'au moins un groupement perfluoro-polyéther, sur ladite face, et que l'on procède à son séchage.

[0033] Grâce à la mise en oeuvre de cette technique, on obtient les résultats/avantages/caractéristiques suivants :

- l'ensemble de l'imprimé de valeur (c'est à dire le support et ses impressions) est protégé ;
- la résistance à la salissure est plus performante que celle de la méthode de vernissage actuelle ;
- les propriétés d'hydrophobie sont plus performantes que celle de la méthode de vernissage actuelle ;
- les propriétés d'oléophobie sont plus performantes que celle de la méthode de vernissage actuelle standard décrite dans le présent document;
- l'amélioration des propriétés susmentionnées ne se fait pas au détriment de l'aspect économique et n'utilise pas

des procédés physiques complexes renchérissant de manière importante voire insupportable le coût de fabrication du billet ;

- le traitement est compatible avec les techniques d'impression usuelle, c'est-à-dire que le revêtement est lui-même imprimable ;
- le traitement peut être appliqué par le procédé d'impression flexographique, d'héliogravure ou de sérigraphie ;
- le traitement, une fois le document de sécurité fabriqué et son revêtement sec, est compatible avec un contact épidermique, sans être connu toxique ou allergène.

[0034] Selon d'autres caractéristiques avantageuses et non limitatives de ce procédé :

- ledit revêtement est imprimé sur ladite face sous la forme de deux couches distinctes, à savoir d'abord une première couche de vernis et ensuite une seconde contenant ledit composé chimique organique incorporant des atomes de fluor sous forme d'au moins un groupement perfluoro-polyéther, dans une base aqueuse ou dans une base solvant ;
- l'on procède au séchage dudit vernis sous un rayonnement ultraviolet ;
- ledit composé chimique organique incorporant des atomes de fluor sous forme d'au moins un groupement perfluoro-polyéther est dans une base solvant compatible avec la matrice dudit vernis avec lequel il est mélangé, sous une forme fonctionnalisée c'est-à-dire capable d'interagir avec cette dernière en formant des liaisons chimiques afin de renforcer son ancrage/accroche ;
- l'on procède au séchage de la seconde couche par rayonnement ultraviolet ;
- ledit composé chimique est dans une base aqueuse ;
- l'on procède au séchage sans altération ni modification chimique dudit composé chimique organique, par séchage sous air chaud de la base aqueuse ;
- ledit revêtement est imprimé sur ladite face sous la forme d'un mélange dudit vernis, polymérisable sous rayonnement ultraviolet, et dudit composé chimique organique incorporant des atomes de fluor sous forme d'au moins un groupement perfluoro-polyéther, dans une base solvant compatible avec la matrice dudit vernis avec lequel il est mélangé, sous une forme fonctionnalisée c'est-à-dire capable d'interagir avec cette dernière en formant des liaisons chimiques afin de renforcer son ancrage/accroche ;
- l'on procède au séchage dudit mélange sous rayonnement ultra-violet ;
- ledit revêtement incorpore au moins un agent bactéricide et/ou antifongique et/ou antiviral ;
- ledit agent est incorporé dans ladite seconde couche.

[0035] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre. Elle sera faite en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est une vue de dessus, partielle et schématique, d'un billet de banque avant mise en oeuvre du procédé ;
- la figure 2 est une vue simplifiée, en coupe, selon le plan II-II de la figure 1, du billet de banque obtenu conformément à une première étape du procédé selon l'invention ;
- la figure 3 est également une vue simplifiée, en coupe selon le même plan, du billet de banque obtenu après la mise en oeuvre de la deuxième étape du procédé selon l'invention ;
- la figure 4 est une vue analogue à celle de la figure 1, le billet présentant en plus un motif en forme de F réalisé en vernis brillant ;
- la figure 5 est analogue à la figure 2 du mode de réalisation de la figure 4 ;
- la figure 6 est analogue à la figure 3 du mode de réalisation de la figure 4.

[0036] Par le terme « vernis », on entend les vernis à séchage Infra Rouge/Air Chaud et les vernis à séchage UV.

[0037] Préférentiellement, il s'agit de vernis acrylique en base aqueuse pour les premiers, et de vernis à base époxyde ou acrylate et solvants pour les seconds.

[0038] Un vernis à séchage IR/Air Chaud est par exemple celui de la société Sicpa tel que le Sicpaproduct 803688W (polymère acrylique).

[0039] Pour le vernis à séchage UV, on peut par exemple utiliser le Sicpaproduct 889354 à base de monomères de la famille des époxydes cycloaliphatiques tel que le « Chissonox 221 Monomer » et qui polymérise en donnant une matrice polyépoxyde grâce à des amorceurs tels que les sels d'onium (ex : cation sulfonium substitués et son anion) activés sous UV.

[0040] Un autre vernis tel que le « Wessco Protector 36.298.42 » de Schmidt Rhyner polymérise sous UV (mécanisme radicalaire) en donnant une matrice polyacrylate à partir de composés acrylates tels que, en autres, le trymethylopropane tryacrylate.

[0041] Le vernis « Actega terraGloss UV Special Coating VP-HB 100-080 » polymérise également en donnant une matrice polyacrylate à partir, entre autres, de résine acrylique insaturée.

[0042] Par « impression consistant en un motif », on entend tout élément imprimé, quelle que soit l'encre utilisée, qui forme une figure quelconque, par exemple sous forme d'un aplat ajouré ou non, cette figure pouvant notamment être entre autres un caractère alphanumérique.

[0043] A la figure 1 est représenté très schématiquement un document 1, en l'occurrence un billet de banque constitué d'un support 2 en papier ou en fibres de coton par exemple, dont les faces opposées supérieure et inférieure sont référencées 20 et 21.

[0044] Sur la face supérieure 20 sont imprimés, par toute technique connue de l'homme du métier, des motifs 3 qui consistent ici respectivement, en la valeur du billet (ici 100), une guilloche et un portrait.

[0045] Ce motif peut avoir été imprimé à l'aide d'une encre dite de sécurité.

[0046] D'autres impressions peuvent bien entendu figurer sur la face 20.

[0047] Bien entendu, la face opposée 21 peut comporter également des impressions identiques, similaires ou différentes.

[0048] En se reportant maintenant à la figure 2, on constate que la face 20 est revêtue d'une couche de vernis incolore 4, dont la définition a été donnée plus haut.

[0049] Bien entendu, la figure 2 ainsi que la suivante sont données à titre illustratif seulement, de sorte que les proportions, notamment en épaisseur, ne reflètent pas la réalité. Par ailleurs, seule la face 20 est revêtue d'un vernis à fin d'explication et pour ne pas alourdir inutilement les figures. Bien entendu, dans la réalité et en vue d'une protection optimale, les deux faces opposées 20 et 21 sont revêtues.

[0050] Cette couche de vernis a été imprimée selon les conditions opératoires suivantes et décrite ci-avant (vernis avec référence SicpaProtect 889354 imprimé en flexographie, avec un anilox de 6/6,5 cm³ (soit environ 2g/m² transféré) et séchée sous lampes UV HÖNLE spectre mercure 200 W/cm à 65% de leur puissance).

[0051] Après séchage, on imprime en flexographie avec des anilox identiques à ceux décrits ci-avant sur la couche 4, une autre couche 5 constituée d'un composé chimique organique incorporant des atomes de fluor sous forme d'au moins un groupement perfluoro-polyéther PFPE ou au moins d'un de ses dérivés dans une version base aqueuse. Après séchage de la couche 5, les deux couches 4 et 5 forment alors un revêtement R.

[0052] Le séchage de la couche 5 est réalisé par évaporation sous une lampe infra rouge/air chaud GRAFIX à 150°C.

[0053] Dans un mode de réalisation différent, ledit séchage consiste en un séchage par rayonnement ultra-violet du même type que celui évoqué ci-avant, notamment lorsque le composé chimique organique incorporant des atomes de fluor sous forme d'au moins un groupement PFPE et compatible avec un séchage sous rayonnement UV, est mélangé directement audit vernis.

[0054] Le mode de réalisation des figures 4 à 6 est similaire à celui décrit précédemment. Il s'en différencie seulement par le fait qu'un motif 31 en forme de « F » est imprimé sous la forme d'une région d'aspect brillant sur fond mat ou entouré d'un fond mat, conformément à la demande de brevet français publiée sous le numéro 2 958 209.

[0055] Selon une variante non représentée, le vernis et le composé chimique organique incorporant des atomes de fluor sont imprimés sous la forme d'une seule et unique couche.

[0056] Les propriétés antiadhésives du revêtement R diminuent les possibilités d'interaction et d'accroche d'agents pathogènes vivants microscopiques tels que les bactéries et les champignons, freinant par là même leur prolifération.

[0057] Par ailleurs, il est possible d'envisager que des agents biocides soient insérés à l'état de dopant dans la couche 5 afin, non plus d'opposer une protection « passive » aux agressions pathogènes comme évoquée ci-avant, mais une protection « active » comme cela est par exemple possible avec les ions argents [cf N. Stobie et al. : Silver Doped Perfluoropolyether-Urethane Coatings : Antibacterial Activity and Surface Analysis. Colloids and Surfaces B :Biointerfaces Vol 72,1 (2009), pp 62-67].

[0058] L'intérêt d'apporter une protection active au revêtement R est évident car sa mise en oeuvre se situe à l'étape ultime d'impression du billet, juste avant sa mise au format fini. Cela va à l'encontre de la solution proposée dans EP 03740577 (ARJOWIGGINS) qui décrit la protection du support seul par un couple de biocides et passe sous silence l'effet barrière antagoniste des encres d'imprimerie (Offset, Taille Douce, Sérigraphie...) et des « foils » (bande de polyester) sur l'efficacité réelle du traitement biocide.

[0059] Des travaux ont été menés pour observer les effets de ces impressions sur des billets de banques.

[0060] La résistance à la salissure a été testée selon le test de salissure sèche (Fritsch). Il s'agit d'un appareil vibrant où de petites billes de verre viennent étaler et incruster sur une éprouvette de papier une composition salissante à base de sable, tourbe, charbon actif, farine, et mono-oléate de glycérine (corps gras présent dans le sébum). Le test dure 15 minutes. Comme énoncé plus haut, la luminance d'une zone initialement blanche est mesurée à plusieurs reprises avant et après l'exposition à la composition salissante. L'écart obtenu ou ΔL , permet de caractériser l'accroche de la salissure au billet : plus il est petit, meilleure est la résistance à la salissure sèche.

[0061] L'hydrophobie est caractérisée comme la résistance à la pénétration de l'eau mais aussi sa capacité à repousser cette dernière en surface appelée déperlance. La résistance à la pénétration de l'eau est donc mesurée à l'aide du test Cobb (60 s). Il s'agit de la quantité d'eau absorbée par le support en g/m² grâce à un gabarit d'imprégnation cylindrique durant un laps de temps de 60 secondes. Il s'agit d'un test par ailleurs fréquent dans le domaine papetier pour caractériser

l'absorption du papier. Il existe également un Cobb à 300 secondes, cela permet de voir si l'effet de la couche est toujours présent au bout d'une durée d'exposition sous l'eau plus longue.

[0062] Quant à la déper lance, c'est la propension naturelle du papier à faire que l'eau s'écoule sous forme de gouttes à la surface d'un papier, par simple « gravité » lorsque le substrat est incliné. Il s'agit d'un test d'ordre visuel qui a été

corrélé à des mesures d'angle de contact (θ) d'une goutte d'eau à 500 μ s (dont on tire par ailleurs les valeurs de tensions de surface). C'est en effet à ce moment que l'on peut considérer que cette goutte est stabilisée à la surface du papier.

[0063] L'oléophobie est mesurée grâce à des tests d'exposition aux corps gras. Une première méthode dénommée « Kit Test » met en oeuvre un mélange d'huile de ricin (corps gras) et de solvants à haut point d'ébullition, à savoir le toluène (solvant aromatique) et le n-heptane (solvant aliphatique).

[0064] En fonction des différentes proportions des produits susmentionnés, on obtient une composition dont la viscosité et la tension de surface varient inversement à son agressivité, c'est-à-dire sa capacité d'imprégnation.

[0065] Une composition riche en huile de ricin se situe en bas de l'échelle, alors qu'une composition riche en solvants lourds se situe en haut de cette même échelle.

[0066] Il y a 12 compositions et il est admis qu'une note supérieure ou égale à 6 confère une barrière satisfaisante aux graisses. L'évaluation se fait visuellement.

[0067] Un autre test a été mis en oeuvre, il s'agit du test aux acides gras (AG). Le principe est le même qu'évoqué précédemment mais la composition est un mélange d'acides gras, dont un est présent dans le sébum. Il s'agit d'un

mélange en différentes proportions d'huile de ricin (fraction lourde), d'acide oléique (fraction intermédiaire) et d'acide octanoïque (fraction légère) avec des viscosités diminuant. Le test est réalisé à 20°C et à 60°C.

[0068] Il y a 11 compositions à tester et les résultats sont également exprimés sous forme de notation visuelle. Plus on monte dans l'échelle, plus l'effet barrière aux corps gras est important, ce qui correspond à une diminution dans la

composition de la proportion en huile de ricin, une augmentation puis une diminution de l'acide oléique et enfin une augmentation de l'acide octanoïque.

[0069] Dans les tableaux ci-après sont consignés les résultats de tests pour un imprimé de valeur dont le support est en papier vélin 100% coton, imprimé en en dernier passage en flexographie avec un vernis SICPAPROTECT 889354 sur des anilox de 6/6,5 cm³ (recto/verso) et séché sous des lampes UV HÖNLE spectre mercure 200 W/cm à 65% de leur puissance, puis avec la référence SOLVAY 5134 X base aqueuse séché à l'air chaud sous des fours dotés de lampes infra rouge/air chaud GRAFIX à 150°C.

[0070] Contre toute attente, les résultats obtenus en traitant le papier coton de billet de banque avec du 5134 X seul ne donne pas satisfaction (Tableau 1). Ainsi, le test de salissure, de manière surprenante, est moins bon que lorsque les supports sont seulement vernis avec le SICPAPROTECT 889354 et si l'hydrophobie est excellente, les propriétés oléophobes sont quant à elles peu intéressantes.

[0071] Il est par ailleurs confirmé que le papier sans traitement ne possède aucune des propriétés recherchées et que le papier seulement vernis, s'il présente des qualités anti-salissures avérées n'est que peu hydrophobe et pas oléophobe.

[0072] Par contre, l'association du vernis et du traitement à base de produit fluoré donne des résultats inattendus. Une réelle synergie fonctionnelle est obtenue en combinant, dans cet ordre, le vernis et le produit 5134 X (Tableau 2). Ainsi des gains significatifs sont observés en anti-salissure et les propriétés d'hydrophobie et d'oléophobie sont bien présentes et il ne s'agit pas de la simple addition des propriétés rattachées à chacun des constituants.

[0073] Des tests de durabilité ont été conduits sur les précédents échantillons et il s'avère que la protection du revêtement R est conservée après des tests d'immersion durant 30 minutes aux solvants polaire (éthanol, acétone, diéthylène-glycol), apolaires (xylène, pétrole), chlorés (tétrachloroéthylène), à la sueur synthétique, aux acides dilués à 5% (acétique, chlorhydrique, sulfurique), à la soude diluée à 5%, aux oxydants dilués à 5% (hypochlorite de sodium, peroxyde d'hydrogène), à l'eau chaude (100°C), à la lessive industrielle (St Marc, Persil). Par ailleurs le revêtement R conserve ces propriétés après un test de tenue lumière (48h au Suntest), d'exposition à la chaleur (120°C, 30 min) et de froissement humide. Enfin, après un test de salissure Fritsch comme décrit précédemment les propriétés d'hydrophobie et d'oléophobie sont conservées.

[0074] D'autres résultats, non représentés ici, ont permis de montrer qu'il était possible d'augmenter ces gains pour obtenir des valeurs de résistance à la salissure avec un $\Delta L \leq 5$, une déper lance totale, un angle de contact $\theta \geq 110^\circ$, une note de Kit Test ≥ 7 et une note de tests aux AG ≥ 5 en jouant sur le rapport des quantités déposés entre le vernis et le produit 5134X. On peut par ailleurs avancer qu'un pré-traitement de surface par exemple de type corona que ce soit avant le vernis à séchage UV ou avant le séchage du second vernis à base aqueuse contenant le produit 5134 X influencerait par ailleurs positivement les résultats exposé ci-avant.

[0075] Des tests de performances ont été conduits avec les autres produits Solvay évoqués ci-avant et ont mené à des résultats de protection tout à fait similaires.

Tableau 1

	ΔL (Fritsch)	Cobb 60 s	Déperlance*	Angle de contact	Kit Test (max 12)	Test AG (max 11)**
5						
	Imprimé seul	$27,6 \pm 1,4$	~ 60 g/m ²	1	$37^\circ \pm 3$	0
	Imprimé calandré*** 2 faces et verniss	$16,1 \pm 2,3$	~ 50 g/m ²	2	$75^\circ \pm 4$	1
10	Imprimé calandré 2 faces et traité au 5134 X	$21,2 \pm 1,7$	2 g/m ² <	3	$123^\circ \pm 3$	3

* 1 ne déperle pas, absorption rapide ; 2 déperlance faible, absorption ; 3 déperlance totale, pas d'absorption

** à 20°C

*** signifie que le document est passé deux fois en impression taille-douce, une première fois au verso et une seconde fois au recto

Tableau 2

	ΔL (Fritsch)	Cobb 60 s	Déperlance	Angle de contact	Kit Test (max 12)	Test AG (max 11)
20						
	Imprimé seul	$27,6 \pm 1,4$	~ 60 g/m ²	1	$37^\circ \pm 3$	0
25	Imprimé calandré 2 faces et verniss	$16,1 \pm 2,3$	~ 50 g/m ²	2	$75^\circ \pm 4$	1
	Imprimé calandré 2 faces, verniss et traité au 5134 X	$8,9 \pm 2,1$	g/m ² <	3	$110^\circ \pm 1$	7

Revendications

- Procédé de traitement de surface d'un billet de banque (1) qui comporte, au moins sur l'une de ses faces opposées (20, 21), au moins une impression consistant en au moins un motif (3), cette face (20, 21) et son impression associée (3) étant recouverts d'un revêtement de protection transparent (R), **caractérisé par le fait que** l'on procède à la mise en place par impression d'un revêtement contenant un vernis et un composé chimique organique incorporant des atomes de fluor sous forme d'au moins un groupement perfluoro-polyéther (PFPE), sur ladite face (20, 21), et que l'on procède à son séchage.
- Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** ledit revêtement (R) est imprimé sur ladite face sous la forme de deux couches distinctes, à savoir d'abord une première couche de vernis (4) et ensuite une seconde (5) contenant ledit composé chimique organique incorporant des atomes de fluor sous forme d'au moins un groupement perfluoro-polyéther (PFPE), dans une base aqueuse ou dans une base solvant.
- Procédé selon la revendication 2, **caractérisé par le fait que** l'on procède au séchage dudit vernis sous un rayonnement ultraviolet.
- Procédé selon la revendication 2 ou 3 dans lequel ledit composé chimique organique incorporant des atomes de fluor sous forme d'au moins un groupement perfluoro-polyéther (PFPE) est dans une base solvant compatible avec la matrice dudit vernis avec lequel il est mélangé, sous une forme fonctionnalisée c'est-à-dire capable d'interagir avec cette dernière en formant des liaisons chimiques afin de renforcer son ancrage/accroche, **caractérisé par le fait que** l'on procède au séchage de la seconde couche (5) par rayonnement ultraviolet.
- Procédé selon la revendication 2 ou 3 dans lequel ledit composé chimique est dans une base aqueuse, **caractérisé par le fait que** l'on procède au séchage sans altération ni modification chimique dudit composé chimique organique, par séchage sous air chaud.

6. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** ledit revêtement (R) est imprimé sur ladite face sous la forme d'un mélange dudit vernis, polymérisable sous rayonnement ultraviolet, et dudit composé chimique organique incorporant des atomes de fluor sous forme d'au moins un groupement perfluoro-polyéther (PFPE), dans une base solvant compatible avec la matrice dudit vernis avec lequel il est mélangé, sous une forme fonctionnalisée c'est-à-dire capable d'interagir avec cette dernière en formant des liaisons chimiques afin de renforcer son ancrage/accroche.
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé par le fait que** l'on procède au séchage dudit mélange sous rayonnement ultra-violet.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** ledit revêtement (R) incorpore au moins un agent bactéricide et/ou antifongique et/ou antiviral.
9. Procédé selon les revendications 2 et 8 prises en combinaison, **caractérisé par le fait que** ledit agent est incorporé dans ladite seconde couche (5).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines Geldscheines (1), der auf mindestens einer seiner entgegengesetzten Seiten (20, 21) mindestens einen Druck umfasst, der aus mindestens einem Motiv (3) besteht, wobei diese Seite (20, 21) und ihr zugehöriger Druck (3) durch einen durchsichtigen Schutzüberzug (R) bedeckt sind, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Anbringen eines Überzugs, der einen Lack und eine organische chemische Verbindung enthält, die Fluoratome in der Form von mindestens einer Perfluorpolyether-Gruppe (PFPE) einschließt, durch Drucken auf der Seite (20, 21) vorgenommen wird und seine Trocknung vorgenommen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Überzug (R) auf der Seite unter der Form von zwei getrennten Schichten gedruckt wird, das heißt zuerst einer ersten Lackschicht (4) und dann einer zweiten (5), die die organische chemische Verbindung enthält, die Fluoratome in der Form von mindestens einer Perfluorpolyether-Gruppe (PFPE) in einer Wasserbasis oder in einer Lösungsmittelbasis einschließt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Trocknung des Lacks unter einer ultravioletten Strahlung vorgenommen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei die organische chemische Verbindung, die Fluoratome in der Form von mindestens einer Perfluorpolyether-Gruppe (PFPE) einschließt, in einer Lösungsmittelbasis ist, die mit der Matrix des Lacks, mit dem sie gemischt wird, in einer funktionalisierten Form verträglich ist, das heißt, in der Lage ist, mit dieser letzteren durch Bilden von chemischen Verbindungen zu interagieren, um ihre Verankerung/ihr Anhaften zu verstärken, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Trocknung der zweiten Schicht (5) durch ultraviolette Strahlung vorgenommen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei die chemische Verbindung in einer Wasserbasis ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Trocknung ohne chemische Abwandlung oder Veränderung der organischen chemischen Verbindung durch Trocknung unter Heißluft vorgenommen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Überzug (R) auf der Seite unter der Form einer Mischung des Lacks, der unter ultravioletter Strahlung polymerisierbar ist, und der organischen chemischen Verbindung gedruckt wird, die Fluoratome in der Form von mindestens einer Perfluorpolyether-Gruppe (PFPE) einschließt, in einer Lösungsmittelbasis ist, die mit der Matrix des Lacks, mit dem sie gemischt wird, in einer funktionalisierten Form verträglich ist, das heißt, in der Lage ist, mit dieser letzteren durch Bilden von chemischen Verbindungen zu interagieren, um ihre Verankerung/ihr Anhaften zu verstärken.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Trocknung der Mischung unter ultravioletter Strahlung vorgenommen wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Überzug (R) mindestens ein bakterizides und/oder fungizides und/oder antivirales Mittel einschließt.

9. Verfahren nach Anspruch 2 und 8 in Kombination, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel in der zweiten Schicht (5) enthalten ist.

Claims

1. A process for treating the surface of a banknote (1) which comprises, at least on one of its opposite faces (20, 21), at least one printed item consisting of at least one design (3), this face (20, 21) and its associated printed item (3) being covered by a transparent protective coating (R), **characterised in that** a coating is applied by printing containing a varnish and an organic chemical compound incorporating fluorine atoms in the form of at least one perfluoro-polyether group (PFPE), on said face (20, 21), and **in that** its drying is carried out.
2. The process as claimed in Claim 1, **characterised in that** said coating (R) is printed on said face in the form of two distinct layers, specifically first a first layer of varnish (4) and then a second (5) containing said organic chemical compound incorporating fluorine atoms in the form of at least one perfluoro-polyether group (PFPE), in an aqueous base or in a solvent base.
3. The process as claimed in Claim 2, **characterised in that** drying of said varnish is performed under ultraviolet radiation.
4. The process as claimed in Claim 2 or 3 in which said organic chemical compound incorporating fluorine atoms in the form of at least one perfluoro-polyether group (PFPE) is in a solvent base compatible with the matrix of said varnish with which it is mixed, in functionalised form that is, capable of interacting with the latter by forming chemical bonds to reinforce its anchoring/grip, **characterised in that** drying of the second layer (5) is performed by ultraviolet radiation.
5. The process as claimed in Claim 2 or 3 in which said chemical compound is in an aqueous base, **characterised in that** the drying is performed without alteration or chemical modification of said organic chemical compound, by drying in hot air.
6. The process as claimed in Claim 1, **characterised in that** said coating (R) is printed on said face in the form of a mixture of said polymerisable varnish under ultraviolet radiation and of said organic chemical compound incorporating fluorine atoms in the form of at least one perfluoro-polyether group (PFPE), in a solvent base compatible with the matrix of said varnish with which it is mixed, in functionalised form, that is, capable of interacting with the latter by forming chemical bonds to reinforce its anchoring/grip.
7. The process as claimed in Claim 6, **characterised in that** drying of said mixture is performed under ultraviolet radiation.
8. The process as claimed in any one of the preceding claims, **characterised in that** said coating (R) incorporates at least one bactericidal and/or antifungal and/or antiviral agent.
9. The process as claimed in Claims 2 and 8 taken in combination, **characterised in that** said agent is incorporated in said second layer (5).

FIG. 1

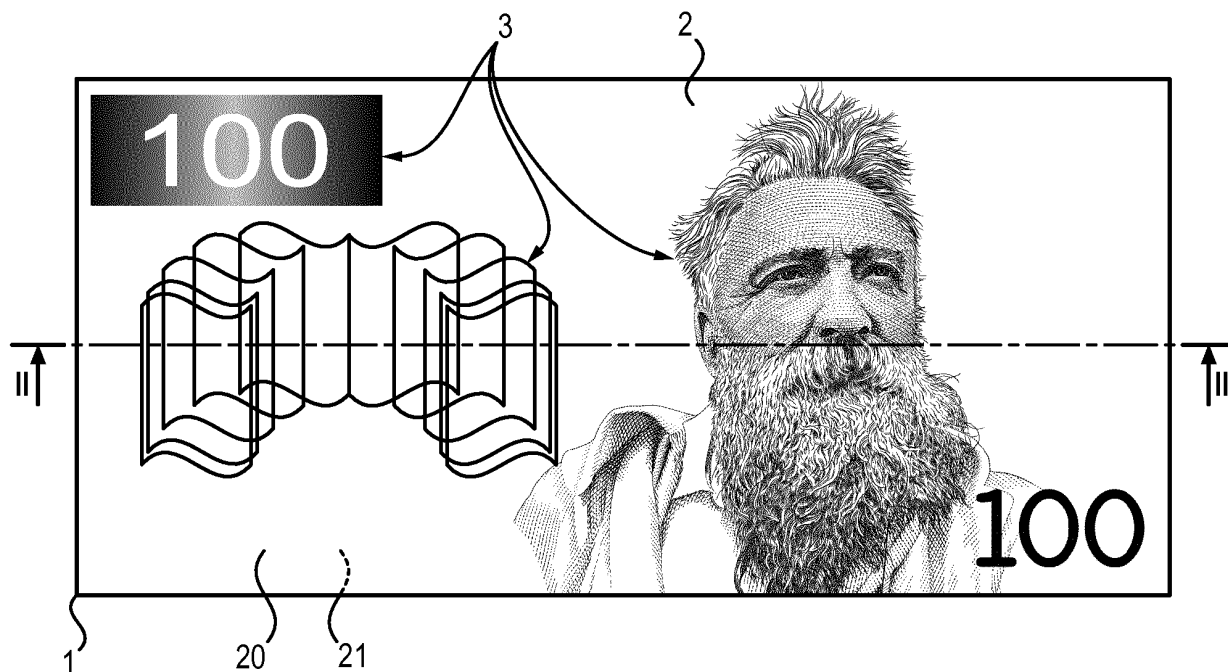


FIG. 2

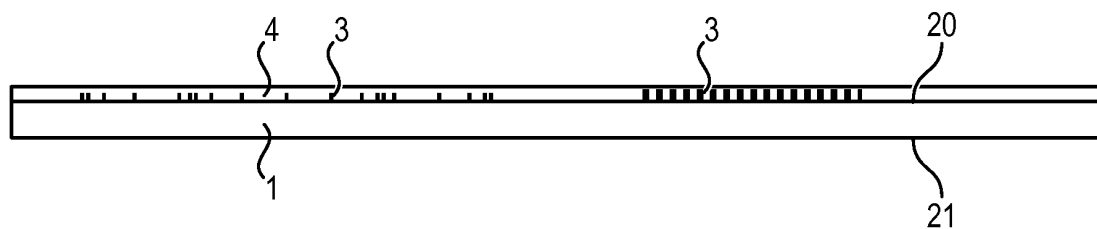


FIG. 3

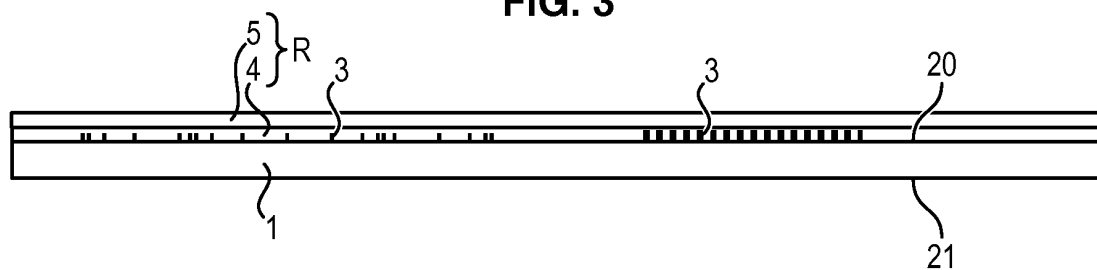


FIG. 4

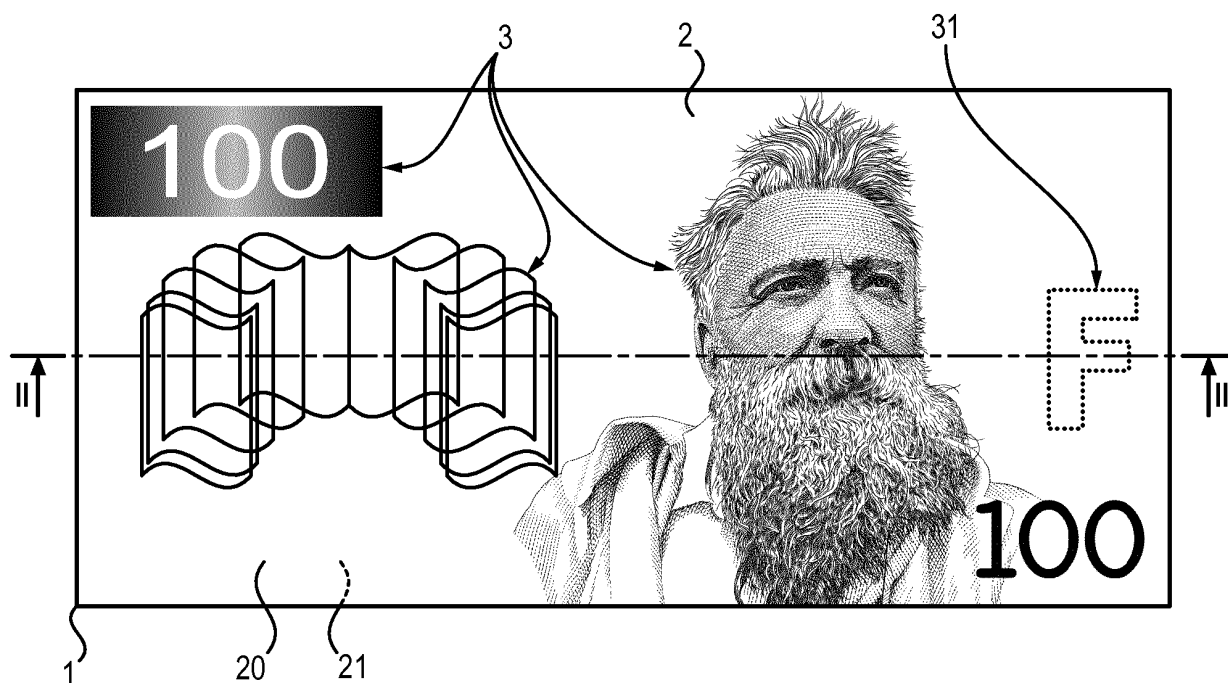


FIG. 5

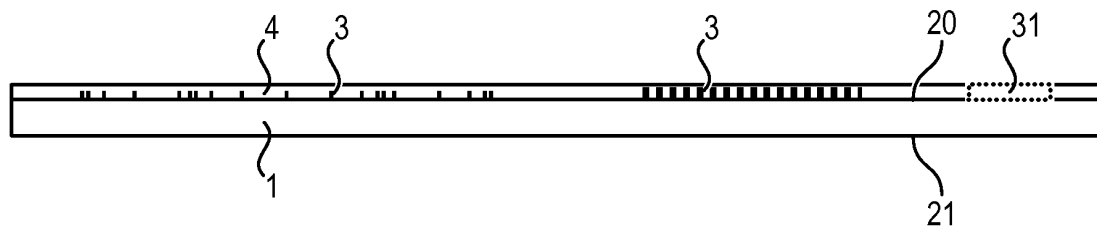
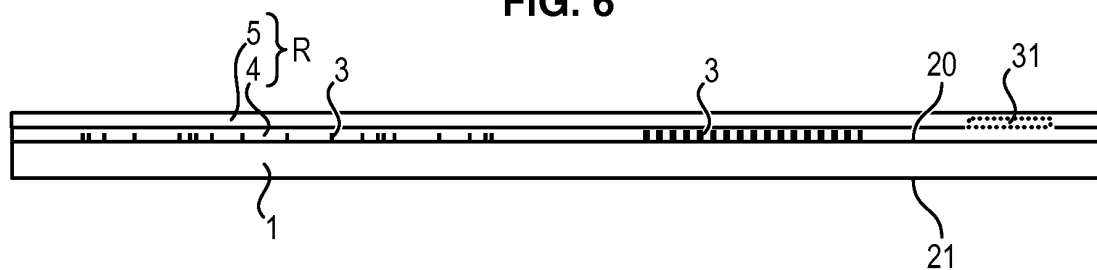


FIG. 6



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

- WO 02051638 A [0023]
- WO 2009077536 A [0030]
- FR 2958209 [0054]
- EP 03740577 A [0058]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **N. STOBIE et al.** Silver Doped Perfluoropolyether-Urethane Coatings : Antibacterial Activity and Surface Analysis. Colloids and Surfaces B. *Biointerfaces*, 2009, vol. 72 (1), 62-67 [0057]