

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
7 janvier 2010 (07.01.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/001060 A2

(51) Classification internationale des brevets :
D21H 21/48 (2006.01) **G07D 7/06** (2006.01)
D21H 21/54 (2006.01) **G07D 7/12** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/051290

(22) Date de dépôt international :
2 juillet 2009 (02.07.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0803772 3 juillet 2008 (03.07.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARJOWIGGINS SECURITY [FR/FR]; 21-23
Boulevard Haussmann, F-75009 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **ROSSET,
Henri** [FR/FR]; 66 allée de la Combe Chatte, F-38730 Le
Pin (FR).

(74) Mandataire : **TANTY, François**; NONY, 3 rue de
Penthièvre, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : SECURITY ELEMENT HAVING A VARIABLE OPTICAL EFFECT AND SECURITY SHEET OR DOCUMENT
OR ARTICLE COMPRISING IT

(54) Titre : ELEMENT DE SECURITE A EFFET OPTIQUE VARIABLE ET FEUILLE OU DOCUMENT DE SECURITE OU
ARTICLE LE COMPRENANT

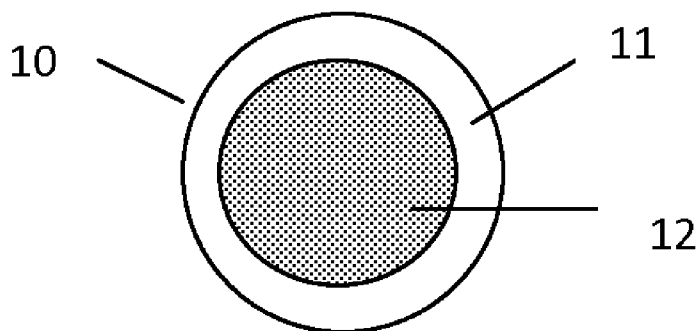


Figure 1

(57) Abstract : The present invention relates
to a security element having a variable optical
effect, characterized in that it comprises at
least one quasi-spherical particle (10) having
at least one external part (11) and at least one
internal part (12), said external part (11)
comprising at least one cholesteric liquid
crystal and said internal part (12) comprising
at least one thermochromic compound and/or
at least one photochromic compound
undergoing a reversible transition from a
colourless state to a dark colour or from a
dark colour to a colourless state when said
compound is subjected to an activation
temperature or to activation radiation
respectively, the dark colour making it
possible to see the interference effect of said
liquid crystal, and the colourless state making
this interference effect no longer visible.

(57) Abrégé : La présente invention concerne
un élément de sécurité à effet

[Suite sur la page suivante]



optique variable caractérisé en ce que qu'il comprend au moins une particule quasi-sphérique (10) comportant au moins une partie externe (11) et au moins une partie interne (12), ladite partie externe (11) comportant au moins un cristal liquide cholestérique et ladite partie interne (12) comportant au moins un composé thermochrome et/ou un composé photochrome présentant une transition réversible d'un état incolore à une couleur foncée ou d'une couleur foncée à un état incolore lorsque ledit composé est soumis respectivement à une température d'activation ou à un rayonnement d'activation, la couleur foncée permettant de voir l'effet interférentiel dudit cristal liquide et l'état incolore de ne plus voir cet effet interférentiel.

Elément de sécurité à effet optique variable et feuille ou document de sécurité
ou article le comprenant

L'invention concerne un élément de sécurité à effet optique variable interactif ainsi que des feuilles de sécurité et documents ou articles
5 comportant ledit élément.

Les documents de sécurité peuvent être par exemple des billets de banque, des cartes d'identité, des passeports, des permis de conduire, des visas, des chèques, des bons de valeurs, des titres de transport ou des tickets d'entrée à une manifestation culturelle ou sportive, des tickets de jeux. Ils sont
10 produits à partir de matériaux notamment fibreux et comportent des éléments de sécurité permettant de les authentifier, notamment des éléments qui permettent une authentification simplement à l'œil nu (éventuellement à l'aide d'une loupe) ou à l'aide d'un appareil portable.

Dans la demande de brevet EP-A-0608078 on a décrit des éléments de
15 sécurité, en particulier des fils, qui ont des propriétés thermochromes, disposés dans des documents de sécurité. Les thermochromes sont bien connus, ils ont la propriété de passer réversiblement d'une couleur à une autre, souvent d'incolore à coloré ou l'inverse, à une température d'activation donnée. Ces éléments sont constitués d'un support plastique portant des
20 marques, telles que des impressions, sur lesquelles (ou sur la face opposée) est appliquée une couche thermochrome faite d'une encre comprenant des composés thermochromes. Ces éléments sont incorporés dans un document et apparaissent dans des fenêtres à la surface dudit document. Lorsque les thermochromes passent d'un état coloré à un état incolore en élevant la
25 température, on peut voir les marques, ou inversement lorsqu'ils passent de l'incolore au coloré en diminuant la température, on ne voit plus les marques ; ceci permet l'authentification du document.

Dans la demande de brevet EP-A-1161352 on a aussi décrit des éléments de sécurité, en particulier des fils, qui ont des propriétés thermochromes, disposés dans des documents de sécurité. Ces éléments comportent une première couche transparente (film support en polyester par exemple) dont
5 une face est revêtue d'une encre optiquement variable (OVI) et l'autre face porte des indices sur lesquels est appliquée une couche thermochrome. L'encre optiquement variable donne un effet interférentiel créé par des micro-particules opaques. Quand le thermochrome est coloré, les indices ne sont pas visibles mais l'effet optique interférentiel est observé et quand le
10 thermochrome est incolore les indices sont visibles mais l'effet optique interférentiel disparaît.

Dans le brevet US 7,316,422 B1, on décrit aussi des éléments de sécurité comportant une couche thermochrome pour authentifier un objet, ledit élément étant disposé alors à la surface de l'objet afin de bien l'observer. Cet
15 élément comporte en combinaison avec la couche thermochrome, des couches spéciales avec des propriétés pouvant être détectées visuellement ou par un appareil telles que des couches à effet optique comprenant des pigments iridescents ou des cristaux liquides ou encore une couche luminescente ou magnétique.

Un inconvénient de cet art antérieur est qu'il faut fabriquer les éléments de sécurité par application de plusieurs couches successives, ce qui peut nécessiter l'emploi d'un dispositif à multiples unités d'enduction et imposer un temps de fabrication long (temps de séchage entre les couches par exemple). De plus cela peut limiter l'application finale de ces éléments à des
25 matériaux sous forme de feuille.

Un premier but de l'invention est de résoudre les inconvénients de l'art antérieur et de proposer un élément de sécurité optiquement variable facile

d'utilisation, ne nécessitant pas de nombreuses applications successives de couches lors de sa mise en œuvre.

Un second but est de proposer de nouveaux éléments de sécurité afin d'accroître ou renouveler la sécurité de documents, notamment pouvant
5 présenter divers effets optiques.

L'invention propose à cet effet de fournir un élément de sécurité à effet optique variable qui se caractérise en ce qu'il comprend au moins une particule quasi-sphérique qui comporte au moins une partie externe et au moins une partie interne, ladite partie externe comportant au moins un cristal
10 liquide cholestérique et ladite partie interne comportant au moins un composé thermochrome et/ou un composé photochrome présentant une transition réversible d'un état incolore à une couleur foncée ou d'une couleur foncée à un état incolore lorsque ledit composé est soumis respectivement à une température d'activation ou à un rayonnement d'activation, la couleur foncée
15 permettant de voir l'effet interférentiel dudit cristal liquide et l'état incolore de ne plus voir cet effet interférentiel.

Les cristaux liquides cholestériques sont transparents et ne révèlent nettement leur effet interférentiel (passage d'une couleur ou nuance à une autre selon l'angle d'observation ou d'illumination) que lorsqu'ils sont
20 observés sur un fond foncé.

On entend par « incolore », un état coloré de faible intensité et translucide, voire un état parfaitement incolore et transparent, permettant de voir à travers et de ne pas révéler l'effet interférentiel (changement de couleurs) desdits cristaux liquides.

25 On entend par « couleur foncée », un état coloré opaque et suffisamment sombre, voire parfaitement noir, permettant de ne pas observer à travers et de révéler l'effet interférentiel des cristaux liquides.

Plus spécifiquement, afin de bien observer l'effet interférentiel des cristaux liquides, la couleur foncée du thermochrome ou du photochrome a de préférence une luminosité L^* inférieure ou égale à 37, déterminée selon le système CIE sous un illuminant D65 (lumière du jour sans UV) et sous un angle d'observation de 10 degrés, mesure faite sur un spectrocolorimètre ELREPHO 2000.

En associant ainsi au sein d'une telle particule de tels cristaux liquides et par exemple des thermochromes noirs à température ambiante qui révèlent l'effet interférentiel du cristal liquide, on fait disparaître cet effet interférentiel en touchant, avec la main par exemple, l'élément de sécurité, la température corporelle faisant passer les thermochromes dans leur état incolore. Si un message caché est disposé sous l'élément, on peut alors le révéler lorsque les thermochromes passent à l'état incolore. On peut aussi combiner d'autres effets visuels (luminescence (fluorescence, phosphorescence), autres effets interférentiels) au sein d'une même particule mais aussi en mélangeant différentes sortes de particules comme décrit plus loin. Un des avantages de l'invention est donc qu'elle permet de réaliser un grand nombre de combinaisons pour créer des effets visuels variés et complexes, et ce sans nécessiter d'appliquer plusieurs couches sur un support plastique par exemple pour faire un fil de sécurité.

En outre, le fait de déposer le ou les composés thermochromes et/ou photochromes dans la particule quasi-sphérique, et notamment dans une partie interne de la particule quasi-sphérique, peut avantageusement permettre de protéger ce ou ces composés qui peuvent être sensibles au vieillissement et à l'exposition prolongée à la lumière par exemple, de sorte que l'intensité des effets associés peut diminuer avec le temps.

Comme cristaux liquides cholestériques on peut utiliser des cristaux sous forme de plaquettes à base de polymères organiques cristallins hautement

réticulés commercialisés sous le nom HELICONE® par la société SICPA. Dans cette gamme, sont proposés des cristaux liquides ayant comme effet interférentiel, selon chaque famille de cristaux, par exemple le passage de rouge cuivre à vert, de or à vert, de vert à bleu, de turquoise à bleu profond, de gris titane à bleu vert. Pour certains types de cristaux liquides, le passage d'une couleur à une autre se fera très nettement (effet dit « flip-flop ») ; de plus il se peut que l'observation du changement de couleur nécessite un filtre polarisant dans certains cas.

Comme composés thermochromes on peut utiliser les composés de la gamme Chromazone ® commercialisés par la société LAMBERTI ou ceux de la gamme Chromicolor® Aqualite de la société MATSUI ou encore ceux notamment sous forme de capsules thermochromiques de la société française GEM'INNOV.

Plus particulièrement selon l'invention, ledit composé thermochrome a une température d'activation supérieure à 25°C, de préférence comprise entre 25 et 40°C et est choisi parmi les thermochromes de couleur foncée à température inférieure à ladite température d'activation et incolores à une température supérieure à cette température d'activation, et les thermochromes incolores à une température inférieure à ladite température d'activation et de couleur foncée à une température supérieure à cette température d'activation.

Plus particulièrement aussi selon l'invention, ledit composé photochrome est choisi parmi les photochromes incolores en lumière dépourvue de rayons ultra-violets et de couleur foncée sous l'action d'un rayonnement d'activation spécifique en particulier ultra-violet (UV).

On entend par « lumière dépourvue de rayons ultra-violets » que ladite lumière ne comprend pas suffisamment de rayons ultra-violets (UV) pour que le photochrome passe à un état de couleur foncée, il se peut donc que la lumière contienne néanmoins une quantité faible d'UV mais insuffisante pour

activer le photochrome; par exemple le photochrome sera coloré si on l'observe en lumière du jour mais incolore derrière une vitre ou dans une pièce éclairée par un éclairage intérieur classique à lampe de type incandescente par exemple. La lumière pour activer le photochrome dans son
5 état de couleur foncée doit contenir suffisamment d'UV (lumière du jour (solaire) directe par exemple, source UV).

Comme composés photochromes on peut utiliser ceux de la gamme Photopia® de la société MATSUI ou des capsules photochromiques de la société GEM'INNOV.

10 Les particules quasi-sphériques selon l'invention peuvent être des particules formées en lit fluidisé permettant de créer les couches successives ou des capsules. Leur taille moyenne dépend de l'application et des combinaisons optiques recherchées, elle est de préférence comprise entre 1 et 20 μm , plus particulièrement entre 3 et 10 μm .

15 Comme particules quasi-sphériques, on peut utiliser des capsules présentant diverses structures comme cela est expliqué plus en détails dans la description de l'invention ci-après et à l'aide des figures annexées à titre d'exemples.

La figure 1 représente une vue en coupe d'une capsule mononucléaire 10
20 comprenant une paroi 11 et un noyau encapsulé 12.

La figure 2 représente une vue en coupe d'une capsule polynucléaire 20 comprenant une paroi 21 et plusieurs noyaux encapsulés 22.

La figure 2a représente une vue en coupe d'une capsule polynucléaire 20 comprenant une paroi 21 et des noyaux encapsulés différents 22a et 22b.

25 La figure 3 représente une vue en coupe d'une capsule 30 comprenant trois couches concentriques, une couche externe 31 et deux couches internes 32 et 33 et qui peut correspondre soit à une capsule à double paroi avec une paroi externe 31, une paroi interne 32 et un noyau encapsulé 33 soit à une

capsule à double noyau et qui comprend une paroi 31 et un noyau 32 entourant un autre noyau 33.

Selon un mode particulier de l'invention, en référence à la figure 1, ladite capsule est de type mononucléaire 10 comprenant une paroi 11 et un
5 noyau encapsulé 12, ladite partie externe comportant ledit cristal liquide cholestérique étant la paroi 11 et ladite partie interne comportant ledit composé thermochrome ou ledit composé photochrome étant le noyau encapsulé 12.

Selon un autre mode particulier de l'invention, en référence à la figure 2,
10 la capsule est de type polynucléaire 20 comprenant une paroi 21 et plusieurs noyaux encapsulés 22, ladite partie externe comportant ledit cristal liquide cholestérique étant la paroi 21 et ladite partie interne comportant ledit composé thermochrome ou ledit composé photochrome étant au moins l'un, de préférence plusieurs, des noyaux encapsulés 22.

15 Selon un cas plus particulier dans le cas d'une capsule polynucléaire 20, par référence à la figure 2a, au moins l'un des noyaux encapsulés 22a comporte un premier composé thermochrome ayant une température d'activation T1 et au moins un autre noyau 22b comprend un second composé thermochrome ayant une température d'activation T2, les températures T1 et
20 T2 étant différentes.

Selon un autre cas particulier dans le cas d'une capsule polynucléaire 20, par référence à la figure 2a, au moins l'un des noyaux encapsulés 22a comporte un premier composé photochrome ayant une vitesse d'activation V1 et au moins un autre noyau 22b comprend un second composé photochrome
25 ayant une vitesse d'activation V2, les vitesses V1 et V2 étant différentes. Certains photochromes se colorent après quelques secondes d'exposition, pour d'autres, il faut plus de temps.

Plus généralement, selon l'invention, ladite partie interne comportant le cristal liquide et/ou le photochrome, comporte en outre un colorant et/ou des composés luminescents et/ou des pigments iridescents. On entend ici par « pigments iridescents » des pigments qui présentent un effet optique
5 interférentiel (changement de couleur selon l'angle d'observation et/ou d'illumination) observable sur tout fond contrairement aux cristaux liquides cholestériques dont l'effet interférentiel n'est visible nettement que sur fond foncé. Comme pigments iridescents on peut utiliser des iridescents classiques qui présentent un changement de couleur continu selon l'angle d'observation/
10 illumination (effet irisé) ou des pigments iridescents ne présentant que deux couleurs selon l'angle d'observation/illumination, on peut utiliser des pigments connus de type mica/oxyde de titane. L'utilisation de colorant et/ou de pigments iridescents donne un aspect coloré et/ou iridescent à l'élément de sécurité lorsque l'effet des cristaux liquides est « éteint » par disparition du
15 fond foncé.

Par exemple, la capsule a une structure de type mononucléaire 10 et est telle que sa paroi 11 comprend un cristal liquide de type cholestérique et le noyau encapsulé 12 comporte un composé thermochrome noir à température ambiante et virant du noir à l'incolore vers 31 °C, plus un composé
20 fluorescent invisible à la lumière du jour. Si on enduit ou imprime une composition comprenant ces capsules sur un support, en l'état à température ambiante, on observe l'effet interférentiel des cristaux liquides révélé sur fond noir. Au toucher, sous l'effet de la température corporelle, le thermochrome devenant incolore, l'effet interférentiel des cristaux liquides disparaît ; dans le
25 cas où les capsules sont imprimées et forment un texte ou un motif, alors ces derniers disparaissent et avantageusement un message caché sous l'impression des capsules peut être révélé. De plus l'action combinée du

toucher et de l'exposition aux UV permet de révéler le composé fluorescent qui fluoresce sous UV.

Selon un autre exemple, la capsule a une structure polynucléaire 20 et est telle que sa paroi 21 comprend un cristal liquide de type cholestérique et que
5 l'un des noyaux encapsulés 22a comprend un thermochrome noir à température ambiante et virant du noir à l'incolore vers 31 °C, et qu'un autre noyau encapsulé 22b comprend un pigment iridescent. Si on enduit ou imprime une composition comprenant ces capsules sur un support, en l'état à température ambiante on observe l'effet interférentiel des cristaux liquides.
10 Au toucher, sous l'effet de la température corporelle, le thermochrome devient incolore et on observe seulement l'effet iridescent de l'autre noyau. Si à la place du pigment iridescent on ajoute un colorant, on observera un effet coloré ou si on ajoute ce colorant dans un autre noyau ou encore avec le pigment iridescent, on observera la combinaison des deux effets coloré et
15 iridescent, sous l'effet de la température corporelle. En variante, on pourra observer sous UV un effet fluorescent si un composé fluorescent est ajouté en encapsulation.

Selon un autre mode particulier de l'invention, par référence à la figure
20 3, la capsule 30 comprend une couche externe 31 et deux couches internes 32, 33 concentriques, les dites couches internes étant dites couche E 32 et couche I 33, la couche I 33 étant la plus interne, ladite partie externe qui comporte ledit cristal liquide cholestérique étant ladite couche externe 31 et ladite partie interne qui comporte ledit composé thermochrome et/ou ledit composé
25 photochrome étant au moins l'une des deux couches internes 32, 33.

En particulier une telle capsule 30 est choisie parmi les capsules de type double paroi comprenant une paroi extérieure formant la couche externe 31, une paroi interne formant la couche E 32 et un noyau encapsulé formant la

couche I 33, et les capsules à double cœur comprenant une paroi formant la couche externe 31 et un noyau encapsulé à double cœur formant la couche E 32 et la couche I 33.

Selon un cas particulier de l'invention, la capsule 30 a une paroi externe 31 comprenant un cristal liquide cholestérique et l'une des couches internes 32, 33 comprend ledit composé thermochrome et/ou ledit composé photochrome et l'autre couche interne comprend un pigment iridescent. Par exemple dans ce cas, si la capsule 30 est une capsule à double paroi et est telle que sa paroi externe 31 comprend un cristal liquide de type cholestérique et sa paroi interne 33 comprend un thermochrome noir à température ambiante virant du noir à l'incolore vers 31 °C, et le noyau encapsulé 33 comprend un pigment iridescent, et que l'on enduit ou imprime une composition comprenant ces capsules sur un support, en l'état à température ambiante, on observe l'effet interférentiel dudit cristal liquide et au toucher, sous l'effet de la température corporelle, on observe seulement l'effet interférentiel du pigment iridescent.

Selon un autre exemple, la capsule 30 a une structure à double paroi et est telle que sa paroi externe 31 comprend un cristal liquide de type cholestérique et sa paroi interne 32 comprend un pigment iridescent, et le noyau encapsulé 33 comprend un composé thermochrome noir à température ambiante virant du noir à l'incolore vers 35 °C. Si on enduit ou imprime une composition comprenant ces capsules sur un support, en l'état à température ambiante on observe l'effet combiné de l'effet interférentiel du cristal liquide et de l'effet interférentiel du pigment iridescent. Au toucher, sous l'effet de la température corporelle, le thermochrome devient incolore et seul l'effet iridescent est observé.

Selon un autre cas particulier de l'invention, la capsule 30 a une partie externe 31 qui comprend un cristal liquide cholestérique, la couche E 32

comprend ledit composé thermochrome et/ou ledit composé photochrome et la couche I 33 comprend un colorant de couleur foncée, de préférence noire, et soit un autre cristal liquide cholestérique différent de celui de la partie externe, soit un pigment iridescent. Par exemple dans ce cas, la capsule 30 a
5 une structure à double paroi et est telle que sa paroi externe 31 comprend un cristal liquide cholestérique et sa paroi interne 32 comprend un thermochrome, noir à température ambiante virant du noir à l'incolore vers 31°C, et le noyau encapsulé 33 comprend un autre cristal liquide de type cholestérique (différent de celui de la paroi externe) et un colorant noir. Si on
10 enduit ou imprime une composition comprenant ces capsules sur un support, en l'état à température ambiante, on observe l'effet interférentiel provenant seulement du cristal liquide de la paroi externe 31. Au toucher, sous l'effet de la température corporelle, le thermochrome devient incolore et on observe un effet interférentiel résultant de la combinaison de l'effet du cristal liquide de
15 la paroi externe 31 et de l'effet du cristal liquide du noyau 33 que permet de révéler le colorant noir.

Selon un autre cas particulier de l'invention, la capsule 30 est telle que sa partie externe 31 comprend un cristal liquide cholestérique et la couche E (32) comprend un pigment iridescent et un composé luminescent ayant une
20 couleur de luminescence 1 et la couche I (33) comprend ledit composé thermochrome et un composé luminescent ayant une couleur de luminescence 2, les couleurs de luminescence 1 et 2 étant différentes. Par exemple, la capsule 30 a une structure à double paroi et est telle que sa paroi externe 31 comprend un cristal liquide de type cholestérique et sa paroi interne 32
25 comprend un pigment iridescent plus un composé fluorescent de couleur 1 (verte), et le noyau encapsulé 33 comprend un composé thermochrome noir virant du noir à l'incolore vers 35 °C plus un composé fluorescent de couleur 2 (rouge). Si on enduit ou imprime une composition comprenant ces capsules

sur un support, en l'état à température ambiante on observe l'effet interférentiel du cristal liquide de la paroi externe 31, et de plus sous exposition UV s'y ajoute la couleur de fluorescence 1 (verte). Au toucher, sous l'effet de la température corporelle, le thermochrome s'éclaircit et on
5 n'observe que l'effet interférentiel du pigment iridescent et de plus sous exposition UV s'y ajoute une couleur fluorescente (jaune) résultant de la combinaison des couleurs fluorescentes 1(verte) et 2 (rouge).

Selon un autre cas particulier de l'invention, la capsule 30 dont la paroi externe 31 comprend un cristal liquide cholestérique est telle que :

- 10 - ladite couche E 32 comprend un composé thermochrome, ayant une température d'activation T1, de couleur foncée à une température inférieure à T1 et incolore à une température supérieure à T1, et
- ladite couche I 33 comprend un pigment iridescent et
 - soit un autre thermochrome, ayant une température d'activation T2,
15 incolore à une température inférieure à T2 et de couleur foncée à une température supérieure à T2, les températures d'activation T1 et T2 étant différentes,
 - soit un photochrome incolore en lumière dépourvue d'UV et de couleur foncée sous l'action d'un rayonnement d'activation spécifique en particulier
20 ultra-violet.

Par exemple, la capsule 30 est telle que sa paroi externe 31 comprend un cristal liquide de type cholestérique et sa paroi interne 32 comprend un thermochrome noir à température ambiante et virant du noir à l'incolore vers 31°C, et le noyau encapsulé 33 comprend un composé photochrome virant de
25 l'incolore au noir sous exposition UV, plus un pigment iridescent. Si on enduit ou imprime une composition comprenant ces capsules sur un support, en l'état à la lumière du jour (ou sous UV) et à température ambiante on observe l'effet interférentiel du cristal liquide. Au toucher, sous l'effet de la

température corporelle, en lumière dépourvue d'UV le thermochrome s'éclaircit et on n'observe que l'effet interférentiel du pigment iridescent ; sous UV le photochrome noircit et on observe l'effet interférentiel du cristal liquide et du pigment iridescent.

5 Selon un autre cas particulier de l'invention, la capsule 30 est telle que sa paroi externe 31 comprend un cristal liquide cholestérique et que ladite couche E 32 comprend un composé photochrome incolore en lumière dépourvue d'UV et de couleur foncée sous l'action d'un rayonnement d'activation spécifique en particulier ultra-violet et un pigment iridescent et
10 un composé luminescent ayant une couleur de luminescence 1, et que ladite couche I 33 comprend un composé luminescent ayant une couleur de luminescence 2, les couleurs de luminescence 1 et 2 étant différentes. Sous exposition UV, le photochrome noircit et ainsi on verra l'effet interférentiel du cristal liquide et du pigment iridescent et la luminescence 1, la couleur
15 foncée du photochrome bloquant la visibilité de la luminescence 2. Sans UV (en quantité faible), on ne voit que l'effet iridescent seul.

 Selon un autre cas particulier de l'invention, la capsule 30 est telle que sa paroi externe 31 comprend un cristal liquide cholestérique, ladite couche E 32 comprend un composé thermochrome ayant une température d'activation T1,
20 de couleur foncée à une température inférieure à T1 et incolore à une température supérieure à T1, et que ladite couche I 33 comprend un pigment iridescent et un autre composé thermochrome ayant une température d'activation T2, incolore à une température inférieure à T2 et de couleur foncée à une température supérieure à T2, la température T1 étant inférieure à
25 la température T2.

 Par exemple, la capsule 30 est telle que sa paroi externe 31 comprend un cristal liquide de type cholestérique et sa paroi interne 32 comprend un thermochrome noir à température ambiante et virant du noir à l'incolore vers

29°C (T1) , et le noyau encapsulé 33 comprend un pigment iridescent et un autre composé thermochrome incolore à température ambiante et devenant noir à une température supérieure à 37 °C (T2).

A température ambiante en dessous de T1, on observe l'effet interférentiel du cristal liquide. A une température comprise entre T1 et T2, on ne voit plus l'effet interférentiel du cristal liquide mais on voit l'effet iridescent (les deux thermochromes étant clairs) et à une température supérieure à T2, le thermochrome du noyau 33 noircit (T1 étant incolore) on voit l'effet interférentiel du cristal liquide et de l'iridescent.

Selon un cas particulier de l'invention, ledit élément comprend au moins deux capsules 30 dont la couche externe 31 de chacune comprend un cristal liquide cholestérique, l'une ayant une couche interne I 33 contenant un composé luminescent avec une couleur de luminescence 1, et une couche interne E 32 comprenant un thermochrome, ayant une température d'activation T1, de couleur foncée à une température inférieure à T1 et incolore à une température supérieure à T1 et l'autre capsule ayant une couche interne I 33 contenant un composé luminescent avec une luminescence de couleur 2, et une couche interne E 32 comprenant un thermochrome, ayant une température d'activation T2, incolore à température inférieure à T2 et de couleur foncée à une température supérieure à T2, les couleurs de luminescence 1 et 2 étant différentes.

Par exemple dans ce cas, certaines capsules sont telles que le thermochrome ayant la température T1 passe du noir à l'incolore (capsules de type 1) et d'autres capsules sont telles que le thermochrome ayant la température T2 passe de l'incolore au noir (capsules de type 2) et la température T1 est inférieure à la température T2. A température ambiante inférieure à T1, l'effet interférentiel du cristal liquide des capsules de type 1 sera visible et sous exposition UV on verra de plus la couleur de fluorescence

2 des capsules de type 2. A une température plus élevée supérieure à T2, l'effet interférentiel du cristal liquide des capsules de type 2 sera visible et sous exposition UV on verra de plus la couleur de fluorescence 1 des capsules de type 1. Dans le cas où la température est entre les températures T1 et T2, sous exposition UV on ne verra que les deux fluorescences ; en lumière sans UV, on ne voit aucun effet toutefois si le thermochrome 1 redevient très vite coloré alors que le thermochrome 2 met plus de temps à se décolorer, il est possible de voir les deux cristaux liquides pendant ce laps de temps.

Selon un cas particulier de l'invention, ledit élément comprend au moins deux capsules 30 dont la couche externe 31 de chacune comprend un cristal liquide cholestérique, l'une ayant une couche interne I 33 contenant un composé luminescent avec une couleur de luminescence 1, et une couche interne E 32 comprenant un thermochrome, ayant une température d'activation T1, de couleur foncée à une température inférieure à T1 et incolore à une température supérieure à T1 et l'autre capsule ayant une couche interne I 33 contenant un composé luminescent avec une luminescence de couleur 2, et une couche interne E 32 comprenant un thermochrome, ayant une température d'activation T2, de couleur foncée à une température inférieure à T2 et incolore à une température supérieure à T2, les températures T1 et T2 étant différentes et les couleurs de luminescence 1 et 2 étant différentes.

Par exemple dans ce cas, certaines capsules sont telles que le thermochrome ayant la température d'activation T1 passe du noir à l'incolore (capsules de type 1a) et d'autres capsules sont telles que le thermochrome ayant la température d'activation T2 passe du noir à l'incolore (capsules de type 2a), la température T1 étant supérieure à la température T2. A une température inférieure à T2 (et donc à T1) et sous exposition UV, on n'observera aucune des couleurs de fluorescence, chaque thermochrome étant

noir, on n'observera les effets interférentiels des cristaux liquides de chaque type de capsule. A une température comprise entre T2 et T1, le thermochrome des capsules de type 2a est incolore et celui des capsules de type 1a est noir, sous exposition UV, on observera la fluorescence de couleur 2 des capsules de type 2 et l'effet interférentiel du cristal liquide des capsules de type 1a. Si la température est supérieure à T1 (et donc à T2), les deux thermochromes sont incolores, on ne verra plus l'effet interférentiel de chacune des capsules, et sous exposition UV, on verra une couleur fluorescente résultant de la fluorescence de chacune des capsules.

L'élément selon l'invention peut se présenter par exemple sous forme d'une encre comportant lesdites particules et un liant transparent/ translucide ou d'un support comprenant en surface et/ou en masse lesdites particules, comme un fil ou film de sécurité etc... .

L'invention concerne aussi une feuille de sécurité comportant une zone à effet optique variable comportant ledit élément à effet optique variable tel que décrit précédemment.

En particulier, ladite feuille de sécurité selon l'invention comprend ledit élément de sécurité sous forme d'une impression ou d'une couche sur au moins l'une de ses faces ou sous forme d'un élément avec un support tel qu'un patch, un foil (ruban pouvant s'étendre sur une partie de la feuille ou du document, généralement selon la largeur ou longueur), un fil ou une bande de sécurité, des planchettes, ou un film de sécurité (ou laminat) tel qu'un film de polyester ou polypropylène ou encore de polyuréthane transférable à chaud ou par contrecollage (adhésivé), pouvant avoir une épaisseur comprise entre 5 et 50µm, éventuellement (auto)destructible quand on essaie de l'arracher, qui peut recouvrir toute la feuille ou document de sécurité, une pochette de sécurité (dans laquelle est insérée la feuille ou le document de sécurité). Ledit élément apparaît de préférence au moins partiellement en surface de ladite

feuille ; dans le cas d'un fil, il est inséré en partie dans la feuille et peut apparaître dans une ou plusieurs fenêtres (fil dit « window thread »).

Selon un cas particulier, ladite feuille de sécurité comporte des marques (un motif, des caractères imprimés) sous ladite zone à effet optique variable.

- 5 Ces marques peuvent être imprimées sous une impression ou couche à effet optique variable ou encore sur l'autre face du support lorsqu'il s'agit d'un élément avec un support (patch, foil, fil ou bande, film, planchettes etc...). Ces marques constituent donc des indices cachés quand le thermochrome ou photochrome est foncé et deviennent visibles quand il est incolore.

- 10 La feuille de sécurité selon l'invention peut avoir une composition fibreuse à base de fibres choisies parmi les fibres cellulosiques, en particulier de fibres de coton, et/ou les fibres organiques naturelles autres que cellulosiques et/ou les fibres synthétiques et/ou éventuellement les fibres minérales, de préférence ladite composition comprend au moins 50 % en
15 poids de fibres cellulosiques. Les fibres synthétiques peuvent par exemple être des fibres de polyester et/ou de polyamide et/ou de polyéthylène.

- Ladite feuille peut aussi être une feuille à base synthétique tel qu'un film de polyoléfine (par exemple une feuille Polyart® de la société ARJOBEX) ou une feuille ou agencement de feuilles synthétique(s) permettant de faire des
20 billets plastiques ou d'autres documents en plastique, des étiquettes de sécurité.

- L'invention concerne un document de sécurité comprenant ledit élément de sécurité ou ladite feuille de sécurité et peut être choisi notamment parmi les documents d'identité, en particulier une carte d'identité ou un passeport,
25 les moyens de paiement, en particulier les billets de banque ou les chèques, les tickets d'entrée à des manifestations culturelles ou sportives, les billets de transport.

L'invention concerne aussi un article comprenant ledit élément de sécurité ou ladite feuille et choisi parmi les emballages sécurisés, notamment pour les médicaments, pièces électroniques, pièces détachées, parfums et les étiquettes sécurisées.

REVENDICATIONS

1. Elément de sécurité à effet optique variable caractérisé en ce que qu'il comprend au moins une particule quasi-sphérique (10, 20, 30) 5 comportant au moins une partie externe (11, 21, 31) et au moins une partie interne (12, 22, 22a, 22b, 32, 33), ladite partie externe (11, 21, 31) comportant au moins un cristal liquide cholestérique et ladite partie interne (12, 22, 22a, 22b, 32, 33) comportant au moins un composé thermochrome et/ou un composé photochrome présentant une transition réversible d'un état incolore à 10 une couleur foncée ou d'une couleur foncée à un état incolore lorsque ledit composé est soumis respectivement à une température d'activation ou à un rayonnement d'activation, la couleur foncée permettant de voir l'effet interférentiel dudit cristal liquide et l'état incolore de ne plus voir cet effet interférentiel.
- 15 2. Elément selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la couleur foncée dudit thermochrome ou photochrome a une luminosité L^* inférieure ou égale à 37, déterminée selon le système CIE sous un illuminant D65 et sous un angle d'observation de 10 degrés.
- 20 3. Elément selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que lesdites particules (10, 20, 30) sont des capsules (10, 20, 30) ou des particules obtenues par lit fluidisé, ayant de préférence une taille moyenne comprise entre 1 et 20 μm , plus particulièrement entre 3 et 10 μm .
- 25 4. Elément selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit composé thermochrome a une température d'activation supérieure à 25°C, de préférence comprise entre 25 et 40°C et est choisi parmi les thermochromes de couleur foncée à température inférieure à ladite température d'activation et incolores à une température supérieure à cette température d'activation, et les thermochromes incolores à une température

inférieure à ladite température d'activation et de couleur foncée à une température supérieure à cette température d'activation.

5 5. Élément selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit composé photochrome est choisi parmi les photochromes incolores en lumière dépourvue d'UV et de couleur foncée sous l'action d'un rayonnement d'activation spécifique en particulier ultra-violet

10 6. Élément selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé par le fait que ladite capsule est de type mononucléaire (10) comprenant une paroi (11) et un noyau encapsulé (12), ladite partie externe comportant ledit cristal liquide cholestérique étant la paroi (11) et ladite partie interne comportant ledit composé thermochrome ou ledit composé photochrome étant le noyau encapsulé (12).

15 7. Élément selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé par le fait que la capsule est de type polynucléaire (20) comprenant une paroi (21) et plusieurs noyaux encapsulés (22), ladite partie externe comportant ledit cristal liquide cholestérique étant la paroi (21) et ladite partie interne comportant ledit composé thermochrome ou ledit composé photochrome étant au moins l'un, de préférence plusieurs, des noyaux encapsulés (22).

20 8. Élément selon la revendication précédente, caractérisé par le fait qu'au moins l'un des noyaux encapsulés (22a) comporte un premier composé thermochrome ayant une température d'activation T1 et qu'au moins un autre noyau (22b) comprend un second composé thermochrome ayant une température d'activation T2, les températures T1 et T2 étant différentes.

25 9. Élément selon la revendication 7, caractérisé par le fait qu'au moins l'un des noyaux encapsulés (22a) comporte un premier composé photochrome ayant une vitesse d'activation V1 et au moins un autre noyau (22b) comprend un second composé photochrome ayant une vitesse d'activation V2, les vitesses V1 et V2 étant différentes.

10. Elément selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ladite partie interne comporte en outre un colorant et/ou des composés luminescents et/ou des pigments iridescents.

11. Elément selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé par le fait
5 que la capsule (30) comprend une couche externe (31) et deux couches internes concentriques (31, 32), les dites couches internes étant dites couche E (32) et couche I (33), la couche I (33) étant la plus interne, ladite partie externe qui comporte ledit cristal liquide cholestérique étant ladite couche externe (31) et ladite partie interne qui comporte ledit composé thermochrome
10 ou ledit composé photochrome étant au moins l'une des deux couches internes (32,33).

12. Elément selon la revendication 11, caractérisé par le fait que la capsule est choisie parmi les capsules de type double paroi (30) comprenant une paroi extérieure formant la couche externe (31), une paroi interne formant
15 la couche E (32) et un noyau encapsulé formant la couche I (33), et les capsules à double cœur (30) comprenant une paroi formant la couche externe (31) et un noyau encapsulé à double cœur formant la couche E (32) et la couche I (33).

13. Elément selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé par le
20 fait que l'une des couches internes (32, 33) comprend ledit composé thermochrome et/ou ledit composé photochrome et l'autre couche interne (32, 33) comprend un pigment iridescent.

14. Elément selon les revendications 11 ou 12, caractérisé par le fait que la couche E (32) comprend ledit composé thermochrome et/ou ledit composé
25 photochrome et la couche I (33) comprend un colorant de couleur foncée, de préférence noire, et soit un autre cristal liquide cholestérique, différent de celui de la partie externe (31), soit un pigment iridescent.

15. Elément selon les revendications 11 ou 12, caractérisé par le fait que la couche E (32) comprend un pigment iridescent et un composé luminescent ayant une couleur de luminescence 1 et la couche I (33) comprend ledit composé thermochrome et un composé luminescent ayant une couleur de luminescence 2, les couleurs de luminescence 1 et 2 étant différentes.

16. Elément selon les revendications 11 ou 12, caractérisé par le fait que :

- ladite couche E (32) comprend un composé thermochrome ayant une température d'activation T1, de couleur foncée à une température inférieure à T1 et incolore à une température supérieure à T1, et
- 10 - ladite couche I (33) comprend un pigment iridescent et
 - soit un autre thermochrome ayant une température d'activation, incolore à une température inférieure à T2 et de couleur foncée à une température supérieure à T2, les températures d'activation T1 et T2 étant différentes,
 - soit un photochrome incolore en lumière dépourvue d'UV et de couleur
 - 15 foncée sous l'action d'un rayonnement d'activation spécifique en particulier ultra-violet.

17. Elément selon les revendications 11 ou 12, caractérisé par le fait que ladite couche E (32) comprend un composé photochrome incolore en lumière dépourvue d'UV et de couleur foncée sous l'action d'un rayonnement d'activation spécifique en particulier ultra-violet et un pigment iridescent et

20 un composé luminescent ayant une couleur de luminescence 1, et que ladite couche I (33) comprend un composé luminescent ayant une couleur de luminescence 2, les couleurs de luminescence 1 et 2 étant différentes.

18. Elément selon les revendications 11 ou 12, caractérisé par le fait que

25 sa paroi externe (31) comprend un cristal liquide cholestérique, ladite couche E (32) comprend un composé thermochrome ayant une température d'activation T1, de couleur foncée à une température inférieure à T1 et incolore à une température supérieure à T1, et que ladite couche I (33)

comprend un pigment iridescent et un autre composé thermochrome ayant une température d'activation T2, incolore à une température inférieure à T2 et de couleur foncée à une température supérieure à T2, la température T1 étant inférieure à la température T2.

- 5 19. Élément selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé par le fait qu'il comprend au moins deux capsules (30) dont la couche externe (31) de chacune comprend un cristal liquide cholestérique, l'une ayant une couche interne I (33) contenant un composé luminescent avec une couleur de luminescence 1, et une couche interne E (32) comprenant un thermochrome,
- 10 ayant une température d'activation T1, de couleur foncée à une température inférieure à T1 et incolore à une température supérieure à T1 et l'autre capsule (30) ayant une couche interne I (33) contenant un composé luminescent avec une luminescence de couleur 2, et une couche interne E (32) comprenant un thermochrome, ayant une température d'activation T2,
- 15 incolore à température inférieure à T2 et de couleur foncée à une température supérieure à T2, les couleurs de luminescence 1 et 2 étant différentes.

- 20 20. Élément selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé par le fait ledit élément comprend au moins deux capsules (30) dont la couche externe (31) de chacune comprend un cristal liquide cholestérique, l'une ayant
- 20 une couche interne I (33) contenant un composé luminescent avec une couleur de luminescence 1, et une couche interne E (32) comprenant un thermochrome, ayant une température d'activation T1, de couleur foncée à une température inférieure à T1 et incolore à une température supérieure à T1 et l'autre capsule (30) ayant une couche interne I (33) contenant un composé
- 25 luminescent avec une luminescence de couleur 2, et une couche interne E (32) comprenant un thermochrome, ayant une température d'activation T2, de couleur foncée à une température inférieure à T2 et incolore à une

température supérieure à T2, les températures T1 et T2 étant différentes et les couleurs de luminescence 1 et 2 étant différentes.

21. Feuille de sécurité comportant une zone à effet optique variable comportant ledit élément à effet optique variable tel que décrit aux
5 revendications 1 à 20.

22. Feuille de sécurité selon la revendication 21, caractérisée par le fait que ledit élément de sécurité est sous forme d'une impression ou d'une couche sur au moins l'une de ses faces ou sous forme d'un élément avec un support tel qu'un patch, un foil, un fil ou une bande de sécurité, des
10 planchettes, un film de sécurité ou une pochette de sécurité.

23. Feuille de sécurité selon l'une des revendications 21 ou 22, caractérisée par le fait qu'elle comporte des marques sous ladite zone à effet optique variable.

24. Document de sécurité comprenant ledit élément de sécurité tel que
15 décrit aux revendications 1 à 20 ou ladite feuille décrite aux revendications 21 à 23, et choisi parmi les documents d'identité, en particulier une carte d'identité ou un passeport, les moyens de paiement, en particulier les billets de banque ou les chèques, les tickets d'entrée à des manifestations culturelles ou sportives, les billets de transports.

20 25. Article comprenant ledit élément de sécurité tel que décrit aux revendications 1 à 20 ou ladite feuille décrite aux revendications 21 à 23, et choisi parmi les emballages sécurisés, notamment pour les médicaments, pièces électroniques, pièces détachées, parfums et les étiquettes sécurisées.

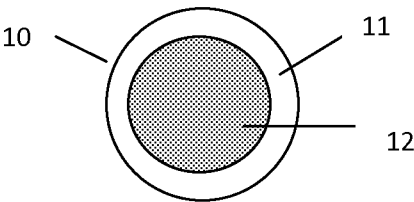


Figure 1

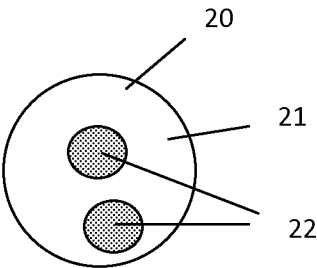


Figure 2

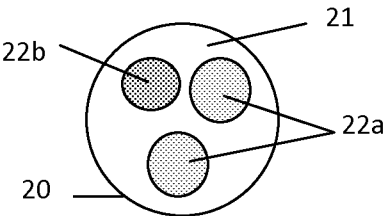


Figure 2a

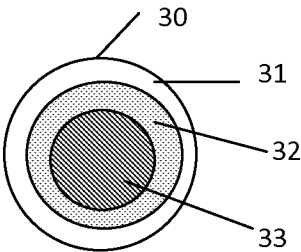


Figure 3