



(11) **EP 1 354 097 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
11.01.2012 Bulletin 2012/02

(51) Int Cl.:
D21H 21/46 ^(2006.01) **C12Q 1/68** ^(2006.01)
D01F 1/10 ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **02712007.0**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2002/000209

(22) Date de dépôt: **18.01.2002**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2002/057548 (25.07.2002 Gazette 2002/30)

(54) **PAPIER COMPORTANT DES CORPS PORTEURS D'AU MOINS UN MARQUEUR BIOCHIMIQUE**
PAPIER, MIT ELEMENTEN DIE MINDESTENS EINEN BIOCHEMISCHEN MARKER ENTHALTEN
PAPER COMPRISING BODIES WHICH COMPRISE AT LEAST ONE BIOCHEMICAL MARKER

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(30) Priorité: **22.01.2001 FR 0100805**

(43) Date de publication de la demande:
22.10.2003 Bulletin 2003/43

(73) Titulaires:
• **ARJOWIGGINS SECURITY**
75009 Paris (FR)
• **Cypher Sciences**
60700 Pont Sainte Maxence (FR)

(72) Inventeurs:
• **RANCIEN, Sandrine**
F-38140 LA MURETTE (FR)
• **DE LAMBERTERIE, Sébastien**
F-75011 PARIS (FR)

(74) Mandataire: **Tanty, François**
Nony & Associés
3, rue de Penthièvre
75008 Paris (FR)

(56) Documents cités:
WO-A-94/04918 WO-A-96/17954
US-A- 5 451 505 US-A- 5 763 176

EP 1 354 097 B1

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

Description

[0001] La présente invention concerne un nouveau papier.

[0002] Il est connu par le brevet US 5 763 176, entre autres, d'utiliser des acides nucléiques, notamment de l'ADN, comme moyen d'authentification et/ou d'identification afin de permettre l'authentification et/ou l'identification d'articles divers.

[0003] Il est notamment connu d'incorporer à une encre destinée à l'impression d'un objet des microsphères de 0,01 μm à 5 μm environ de diamètre, porteuses chacune d'au moins une séquence de nucléotides. Pour identifier l'objet, il est alors nécessaire dans un premier temps de repérer les microsphères à l'aide d'un microscope adéquat, puis de prélever dans la zone des microsphères repérée un échantillon d'encre et de le purifier afin d'extraire la séquence de nucléotides, puis d'amplifier cette dernière par PCR (Polymerase Chain Réaction) jusqu'à l'obtention de la quantité nécessaire pour l'analyse, l'amplification et l'analyse étant effectuées au moyen d'amorces spécifiques. L'encre est généralement prélevée par grattage, ce qui présente l'inconvénient d'endommager l'objet.

[0004] Il existe un besoin pour authentifier et/ou identifier un objet sans réaliser d'analyse destructive de l'objet.

[0005] Un tel besoin d'authentification et/ou d'identification existe notamment pour lets papiers destinés à des utilisations diverses, en particulier les papiers destinés à servir de support à des œuvres d'art ou les papiers utilisés pour la fabrication de documents de sécurité, de documents de valeur ou de vignettes, par exemple des passeports, des billets de banque ou des étiquettes destinées à être apposés sur des articles ou des emballages.

[0006] L'invention vise notamment à répondre à ce besoin.

[0007] L'invention a ainsi pour objet un nouveau papier selon la revendication 1.

[0008] Les corps utilisés sont des corps ayant une bonne affinité avec le papier, de manière à rester solidaires de ce dernier lors des procédés de transformation et d'utilisation usuels de celui-ci, notamment lors de l'impression.

[0009] Les corps porteurs du marqueur biochimique sont avantageusement incorporés à la masse fibreuse papetière avant que le papier ne soit livré aux utilisateurs finaux.

[0010] L'extraction des corps porteurs du marqueur biochimique peut s'effectuer facilement, de manière mécanique, sans détruire l'aspect du papier, par exemple à l'aide de brucelles, sous contrôle visuel à l'aide d'un microscope éventuellement.

[0011] Pour faciliter leur enlèvement, la plus grande dimension desdits corps est de préférence de l'ordre d'un à quelques mm, par exemple comprise entre 1 et 10 mm.

[0012] Les corps utilisés sont des fibres ou agglomérats de fibres, de tels agglomérats pouvant former des

planchettes, les fibres pouvant être naturelles, artificielles ou synthétiques.

[0013] La longueur des fibres porteuses du marqueur biochimique peut être par exemple comprise entre 3 et 10 mm, étant préférentiellement voisine de 5 mm.

[0014] Le diamètre ou plus grande dimension des planchettes porteuses du marqueur biochimique peut être supérieur à 2 mm, par exemple.

[0015] Lorsque des fibres sont utilisées, ces dernières peuvent être réalisées de multiples manières, selon la nature de leur constituant principal.

[0016] On peut notamment les réaliser par filage lorsqu'elles sont constituées de viscose essentiellement, ou par extrusion lorsqu'elles sont réalisées dans une matière thermoplastique telle que le polyamide ou le polypropylène.

[0017] Le marqueur biochimique peut être incorporé aux corps destinés à le porter de multiples manières, pendant ou après la fabrication desdits corps.

[0018] Lorsque lesdits corps sont des fibres, le marqueur biochimique peut être incorporé à la matière destinée à constituer les fibres avant l'élaboration de ces dernières par filage ou extrusion, ou après leur fabrication par un procédé de teinture ou autre.

[0019] Lorsque les corps sont des agglomérats de fibres tels que des planchettes, le marqueur biochimique peut être déposé sur le papier destiné à constituer les planchettes par un traitement de surface, notamment à l'aide d'une presse encolleuse ou d'une imprégnatrice.

[0020] Le marqueur biochimique peut encore être greffé chimiquement sur les fibres ou autres corps utilisés, avec établissement d'une liaison chimique forte entre le marqueur biochimique et la fibre ou autre corps.

[0021] Les corps porteurs du marqueur biochimique peuvent être colorés ou non, la coloration prouvant faciliter leur repérage au sein de la masse fibreuse du papier.

[0022] Les corps porteurs du marqueur biochimique peuvent être incolores mais présenter une fluorescence dans l'infrarouge ou l'ultraviolet, leur prélèvement s'effectuant alors sous un éclairage adéquat.

[0023] Les corps porteurs du marqueur biochimique peuvent être incolores en apparence mais présenter une fluorescence dont les caractéristiques d'absorption et d'émission sont comprises entre 400 et 800 nm. La révélation des corps est obtenue sous éclairage adéquat et à travers un filtre optique qui sélectionne l'émission de fluorescence dans une plage de longueurs d'ondes du visible. Le principe optique de révélation des fluorescences du domaine du visible est décrit plus précisément dans la demande de brevet PCT/FR01/02480 dont le contenu est incorporé pour référence.

[0024] Les corps porteurs du marqueur biochimique peuvent être incorporés à la masse fibreuse papetière de différentes façons.

[0025] Les corps porteurs du marqueur biochimique peuvent être appliqués en semis, leur répartition dans la masse fibreuse papetière étant alors aléatoire, mais de préférence, ils sont appliqués de manière à former une

bande relativement étroite, ce qui présente l'avantage de réduire la quantité de marqueur biochimique utilisée.

[0026] Le papier peut comporter d'autres éléments de sécurité en plus des corps porteurs du marqueur biochimique, ces éléments de sécurité constituant au moins un moyen d'authentification et/ou d'identification supplémentaire.

[0027] Les corps porteurs du marqueur biochimique peuvent présenter d'autres propriétés d'authentification, notamment être radioactifs, magnétiques, ou encore présenter des propriétés de résonance électromagnétique à des fréquences particulières et/ou changer d'aspect selon l'angle d'observation ou sous l'action d'une source d'excitation tel qu'un rayonnement.

[0028] Les corps porteurs du marqueur biochimique peuvent notamment contenir des microsphères détectables par microscopie à épifluorescence, ces microsphères étant liées ou non au marqueur biochimique. Les microsphères peuvent être des particules minérales marquées d'une fluorescence spécifique par liaison covalente, comme décrit dans la demande de brevet W00130936.

[0029] Les corps porteurs du marqueur biochimique peuvent être notamment des fibres fluorescentes, thermochromes ou photochromes.

[0030] La densité de corps porteurs du marqueur biochimique peut être très faible et inférieure par exemple à 10 corps par dm^2 de papier lorsque la répartition desdits corps est aléatoire et s'étend à l'ensemble du papier, ou inférieure à 10 corps par dm linéaire lorsque les corps sont confinés dans une bande. Chaque corps peut comporter plus de 10^7 séquences par exemple.

[0031] Le marqueur biochimique peut être noyé dans la matière constituant lesdits corps, comme indiqué plus haut, ou être présent à leur surface uniquement, ou les deux.

[0032] Le marqueur biochimique sera préférentiellement noyé dans la matière constituant les corps, ce qui permet de le protéger contre les attaques physiques, notamment l'abrasion, ou chimiques, notamment par les produits de falsification.

[0033] Lorsque le marqueur biochimique est apporté par un traitement de surface, il sera de préférence lié au corps porteur grâce à un liant très réticulé afin de le protéger, un tel liant pouvant être notamment un polyuréthane réticulé par une azidine ou un copolymère styrène-acrylate réticulé avec une mélamine-formol.

[0034] Comme marqueur biochimique, on utilisera de préférence des séquences monobrin d'au moins 70 nucléotides, par exemple au moins 80 nucléotides. On utilisera de préférence au moins 10^5 de telles séquences par corps porteur.

[0035] Un tel marqueur biochimique offre un grand nombre de possibilités de codage et s'avère extrêmement difficile à détecter.

[0036] La détection de séquence d'ADN de 70 à 110 nucléotides en nombre inférieur à 10^{11} molécules nécessite une « amplification ». On entend par

« amplification » le processus qui consiste à dupliquer des séquences d'ADN par une réaction de polymérisation en chaîne appelée communément PCR.

[0037] La réalisation de l'amplification de la séquence nécessite au moins une amorce (brin d'ADN complémentaire d'une extrémité de la séquence à amplifier)

[0038] En l'absence d'une telle amorce, l'amplification ne peut avoir lieu, ce qui offre déjà un moyen permettant de limiter l'accès à la détection de la séquence d'ADN.

[0039] La séquence peut comporter une suite de nucléotides codant des informations d'identification, en plus de la suite de nucléotides complémentaire de l'amorce précitée.

[0040] Un moyen d'authentification de l'ADN peut être avantageusement l'utilisation de sondes fluorimétriques spécifiques qui par hybridation avec une région centrale des séquences dupliquées par PCR émettent un signal fluorescent qui peut être mesuré par un laser. L'intensité du signal fluorescent est corrélée à un nombre de séquences amplifiées. L'avantage de cette technique est qu'elle permet de valider en temps réel une amplification appelée alors amplification quantitative.

[0041] Comme séquences monobrin d'au moins 70 nucléotides, on utilisera de préférence des séquences réalisées selon les enseignements de la demande de brevet WO00/61799 de manière à pouvoir être amplifiées et détectées par PCR quantitative.

[0042] D'autres marqueurs biochimiques sont utilisables, notamment de l'ADN naturel double brin ou des sémaphores moléculaires.

[0043] L'invention a encore pour objet un procédé de fabrication de papier, selon la revendication 18.

[0044] Les corps porteurs du marqueur biochimique peuvent être introduits en masse ou par un traitement de surface.

[0045] On peut notamment mélanger lesdits corps à un bain, notamment d'imprégnation, de presse encolleuse ou de couchage, utilisé lors du traitement de la masse fibreuse papetière.

[0046] Les corps peuvent être répartis sur toute la laize ou sur une partie seulement de celle-ci.

[0047] Concernant la fabrication desdits corps, lorsque ces derniers sont constitués par des fibres extrudées, le marqueur biochimique est avantageusement introduit dans un mélange maître utilisé lors de leur extrusion.

[0048] L'invention a encore pour objet un procédé d'authentification et/ou d'identification d'un papier dans lequel ont été incorporés lors du processus de fabrication du papier des corps porteurs d'au moins un marqueur biochimique selon la revendications 23.

[0049] Lorsque le marqueur biochimique est une séquence de nucléotides monobrin, le procédé peut comporter en outre l'étape consistant à séparer les séquences de la matrice du corps auquel elles sont rattachées ou incorporées, la matrice du corps étant la matière constituant le corps. On qualifie l'étape de séparation de la matrice et des séquences ADN d'étape d'extraction et

de purification d'ADN. Lorsque le marqueur biochimique est incorporé à la matrice du corps, l'extraction du marqueur peut passer par une étape de dissolution de la matrice du corps au moyen d'un ou plusieurs solvants adéquats.

[0050] Lorsque le marqueur biochimique est une séquence de nucléotides monobrin, le procédé peut comporter l'étape d'authentification de l'ADN par une réaction de PCR au moyen d'amorces spécifiques.

[0051] En réalisant une amplification quantitative au moyen d'amorces spécifiques et de sondes fluorimétriques spécifiques, on peut valider en temps réel l'amplification et identifier l'ADN amplifié. Le papier est alors identifié.

[0052] Dans le cas d'amplification par PCR non quantitative, cette amplification peut être suivie d'une analyse par exemple par un séquençage, afin d'identifier la séquence d'ADN qui a été introduite dans le papier.

[0053] L'invention a encore pour objet des fibres ou planchettes selon la revendication 27 comprenant de préférence au moins une séquence de nucléotides, avantageusement monobrin et comprenant au moins 70 nucléotides, notamment au moins 80 nucléotides.

[0054] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront à la lecture de la description détaillée qui va suivre, d'exemples de mise en oeuvre non limitatifs, et à l'examen du dessin annexé, sur lequel :

- la figure 1 est une vue schématique de face d'un papier conforme à un premier exemple de mise en oeuvre de l'invention,
- la figure 2 est une vue schématique de face d'un papier conforme à un deuxième exemple de mise en oeuvre de l'invention,
- la figure 3 est une vue schématique et partielle de face d'un papier comportant des planchettes revêtues d'un marqueur biochimique,
- les figures 4 et 5 sont des sections transversales de deux exemples de fibres porteuses chacune d'un marqueur biochimique,
- la figure 6 représente de manière schématique une séquence de nucléotides servant de marqueur biochimique, et
- la figure 7 est un schéma en blocus illustrant de manière schématique différentes étapes d'un procédé d'identification.

[0055] On a représenté aux figures 1 à 3 une feuille de papier 1 conforme à l'invention, comportant une masse fibreuse papetière 2, constituée essentiellement par des fibres de cellulose par exemple, et une pluralité de corps 3, porteurs chacun d'un marqueur biochimique spécifique, comme cela sera précisé dans la suite.

[0056] Les corps 3 sont constitués sur les figures 1 et 2 par des fibres et sur la figure 3 par des planchettes.

[0057] Dans l'exemple des figures 1 et 2, la longueur moyenne des fibres 3 est de 5 mm, leur diamètre est de 25 μ m, et leur volume spécifique voisin de 1.

[0058] Leur répartition à la surface de la masse fibreuse papetière 2 est aléatoire dans l'exemple de la figure 1.

[0059] En revanche, les fibres 3 sont confinées dans une zone limitée de la laize dans l'exemple de la figure 2, formant ainsi une bande 4 relativement étroite.

[0060] Les fibres 3 peuvent être réalisées par filage, principalement à partir de viscose par exemple, ou par extrusion de polypropylène par exemple, d'autres matériaux et d'autres procédés de fabrication étant bien entendu utilisables.

[0061] Le marqueur biochimique est constitué, dans l'exemple illustré, par des séquences 5 de nucléotides.

[0062] Ces séquences 5 ont été représentées à échelle agrandie sur les figures 4 et 5, sans respect des proportions réelles. Elles peuvent être liées, le cas échéant, à des microsphères, comme cela est décrit dans le brevet US 5 763 176.

[0063] Pour chaque corps 3, les séquences 5 peuvent être dispersées dans la masse du corps 3, à sa surface ou les deux.

[0064] Chaque corps 3 comporte dans l'exemple décrit entre environ 10^5 et 10^8 séquences, chaque séquence 5 étant constituée par un simple brin d'ADN comprenant de préférence entre 70 et 110 nucléotides, par exemple entre 80 et 100 nucléotides.

[0065] Des exemples de marqueurs biochimiques comprenant des séquences de nucléotides sont donnés dans le brevet US 5 763 176 et dans la les demandes internationales WO94/0491 et WO00/61799, auxquels on se référera utilement, de tels marqueurs étant commercialisés par la société CYPHER SCIENCE notamment.

[0066] La séquence 5 de nucléotides comporte de façon connue en soi une suite de bases choisies par exemple dans la liste suivante : adénine A, cytosine C, guanine G, thymine T, cette dernière pouvant être remplacée par de l'uracile, d'autres composés et dérivés de nucléotides pouvant être encore utilisés, le cas échéant.

[0067] On a représenté à la figure 6, de manière schématique, une séquence 5 qui comporte des régions extrêmes 7 et 8 composées chacune par une suite prédéterminée de bases et une région centrale 9 constituant la séquence porteuse de l'information d'identification.

[0068] Les régions extrêmes 7 et 8 sont destinées à reconnaître des amorces complémentaires lors de l'amplification par PCR, et comportent par exemple entre 20 et 25 bases chacune.

[0069] Seules trois ou quatre bases ont été représentées à la figure 6 dans un souci de clarté du dessin.

[0070] La région centrale 9 comporte par exemple entre 30 et 60 bases dont une partie est destinée à être reconnue par des sondes fluorimétriques spécifiques. Seules six bases ont été représentées dans un souci de simplification.

[0071] Les corps 3 peuvent être incorporés au papier de diverses manières, selon la répartition des corps 3 que l'on souhaite à la surface du papier.

[0072] Ils peuvent être mélangés à un bain utilisé lors

du processus de fabrication du papier, par exemple un bain d'imprégnation, de presse encolleuse ou de couchage.

[0073] Ils peuvent encore être pulvérisés à la surface du papier.

[0074] Pour authentifier et/ou identifier un papier conforme à l'invention, on commence par repérer les corps 3 et on procède ensuite à leur prélèvement à l'étape 10, comme illustré à la figure 7.

[0075] Ce prélèvement peut s'effectuer à l'aide ou non d'un microscope, au moyen de brucelles par exemple, sans altérer l'aspect du papier.

[0076] Le nombre de corps 3 prélevés peut être très faible et être égal à dix par exemple.

[0077] Une fois les corps 3 prélevés, on en dissout la matrice à l'étape 11 afin d'en extraire le marqueur biochimique.

[0078] Lorsque les corps 3 prélevés sont constitués par des fibres de viscose, on peut les placer dans un bain d'acétate d'éthyle que l'on chauffe légèrement. Au fur et à mesure que l'acétate d'éthyle s'évapore, on rajoute du solvant jusqu'à dissolution complète des fibres. On ajoute en fin de dissolution un mélange d'eau et d'éthanol destiné à précipiter l'ADN.

[0079] Lorsque les corps 3 prélevés sont constitués par des fibres de polypropylène, on les place par exemple dans une cartouche d'extraction d'un extracteur Soxhlet commercialisé par exemple par la société MERCK et que l'on fait fonctionner avec du xylène.

[0080] Le produit de la dissolution est ensuite purifié par exemple en utilisant un kit de purification de marque « DNeasy » et commercialisé par la société QIAGEN. La procédure de purification peut consister à séparer le marqueur biochimique de la matrice dissoute.

[0081] Une fois les séquences 5 de nucléotides extraites et purifiées, on effectue à l'étape 12 une amplification quantitative par PCR à l'aide d'amorces spécifiques et de sondes fluorimétriques spécifiques. Les amorces spécifiques permettent l'amplification des séquences 5, tandis que les sondes fluorimétriques permettent de mesurer en temps réel la quantité d'ADN amplifiée.

[0082] L'amplification par PCR nécessite l'utilisation d'amorces spécifiques.

[0083] Ainsi, seule une personne disposant de ces amorces spécifiques est capable de procéder à amplification.

[0084] La séquence 5 peut être réalisée selon les caractéristiques décrites dans la demande de brevet WO00/61799, ce qui permet de réaliser une PCR quantitative.

[0085] Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples qui viennent d'être donnés.

[0086] On peut notamment utiliser d'autres marqueurs biochimiques que ceux décrits dans les demandes internationales WO94/04918 et WO00/61799 et notamment des sémaphores moléculaires tels que décrits dans la revue "Sciences & Avenir" de juillet 2000, pages 60-61.

[0087] De tels sémaphores comportent une boucle

d'ADN aux extrémités de laquelle sont greffées une molécule fluorescente et une molécule cache.

[0088] Si la boucle reconnaît sur un brin d'ADN la séquence complémentaire, elle s'ouvre et devient fluorescente, et dans la négative elle reste repliée et n'émet pas de lumière.

[0089] On peut encore utiliser comme marqueur biochimique de l'ADN naturel double brin.

[0090] Dans ce cas, l'amplification peut s'effectuer sans amorce spécifique.

Revendications

1. Papier (1) comportant des corps (3) porteurs d'au moins un marqueur biochimique (5) **caractérisé par le fait que** lesdits corps présentent une taille suffisante pour pouvoir être prélevés isolément, leur plus grande dimension étant comprise entre 100 μm et 10 mm, et les corps (3) sont des fibres ou agglomérats de fibres.
2. Papier selon la revendication 1, les corps étant des fibres, **caractérisé par le fait que** la longueur des fibres (3) est comprise entre 3 et 10 mm.
3. Papier selon la revendication 1, les corps étant des agglomérats de fibres constituant des planchettes, **caractérisé par le fait que** le diamètre des planchettes est supérieur à 2 mm.
4. Papier selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé par le fait que** les corps sont des fibres extrudées, le marqueur biochimique étant mélangé à un constituant des fibres avant l'extrusion.
5. Papier selon la revendication 1 ou 2, les corps étant des fibres, **caractérisé par le fait que** les fibres (3) sont à base de viscose.
6. Papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** les corps (3) porteurs du marqueur biochimique (5) sont colorés.
7. Papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** les corps (3) porteurs du marqueur biochimique (5) présentent une fluorescence dans l'infrarouge ou l'ultraviolet.
8. Papier selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé par le fait que** les corps (3) porteurs du marqueur biochimique (5) présentent une fluorescence du domaine du visible qui s'observe sous excitation spécifique à travers un filtre.
9. Papier selon l'une quelconque des revendications

- précédentes, **caractérisé par le fait que** les corps (3) porteurs du marqueur biochimique (5) contiennent aussi des microsphères fluorescentes.
10. Papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** les corps (3) porteurs du marqueur biochimique présentent d'autres propriétés d'authentification. 5
11. Papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** la répartition des corps (3) porteurs du marqueur biochimique (5) dans la masse papetière (2) est aléatoire. 10
12. Papier selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé par le fait que** les corps (3) porteurs du marqueur biochimique (5) sont confinés selon une bande (4). 15
13. Papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** la densité de corps (3) porteurs du marqueur biochimique (5) est inférieure à 10 corps par dm^2 de papier lorsque la répartition des corps est aléatoire et s'étend à l'ensemble du papier, ou inférieure à 10 corps par dm linéaire lorsque les corps sont confinés dans une bande. 20
14. Papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** le marqueur biochimique est composé de séquences de nucléotides. 25
15. Papier selon la revendication 14, **caractérisé par le fait que** chaque corps (3) comporte plus de 10^7 séquences. 30
16. Papier selon la revendication 14 ou 15, **caractérisé par le fait que** chaque séquence est monobrin. 35
17. Papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** le marqueur biochimique est lié à un liant. 40
18. Procédé de fabrication de papier, comportant l'étape consistant à incorporer à la masse fibreuse papetière (2) lors du processus de fabrication du papier des corps porteurs d'au moins un marqueur biochimique (5), **caractérisé par le fait que** la plus grande dimension desdits corps (3) est comprise entre 100 μm et 10 mm et **par le fait que** les corps sont des fibres ou des agglomérats de fibres. 45
19. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisée par le fait que** les corps porteurs du marqueur biochimique (5) sont mélangés à un bain utilisé lors du traitement de la masse papetière. 50
20. Procédé selon l'une des revendications 18 ou 19, **caractérisé par le fait que** le marqueur biochimique (5) a été préalablement introduit dans un mélange maître utilisé pour fabriquer par extrusion les fibres (3). 55
21. Procédé selon l'une des revendications 18 ou 19, **caractérisé par le fait que** les fibres (3) sont réalisées par filage de viscose.
22. Procédé selon la revendication 18, **caractérisé par le fait que** les fibres (3) sont réalisées par extrusion de polypropylène.
23. Procédé d'authentification et/ou d'identification d'un papier dans lequel ont été incorporés lors du processus de fabrication du papier des corps, porteurs d'au moins un marqueur biochimique, **caractérisé par le fait qu'il** comprend l'étape consistant à repérer et à prélever sous contrôle visuel dans le papier au moins un corps (3) porteur du marqueur biochimique ledit corps (3) étant de plus grande dimension comprise entre 100 μm et 10 mm.
24. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé par le fait que** le marqueur biochimique est extrait du corps par dissolution de la matrice dudit corps et par purification du produit de la dissolution.
25. Procédé selon la revendication 23, **caractérisé par le fait que** le marqueur biochimiques comporte au moins une séquence (5) de nucléotides monobrin, et **par le fait que** l'on effectue une amplification par PCR au moyen d'amorces spécifiques.
26. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé par le fait que** l'ADN est identifié en temps réel et quantitativement par l'occurrence de la réaction de PCR.
27. Fibre ou planchette (3) la plus grande dimension de la fibre ou planchette étant comprise entre 100 μm et 10 mm, **caractérisée par le fait qu'elle** constitue un corps comprenant au moins un marqueur biochimique.
28. Fibre selon la revendication 27, **caractérisée par le fait que** la longueur de la fibre est comprise entre 3 et 10 mm.
29. Planchette selon la revendication 27, **caractérisée par le fait qu'elle** présente un diamètre supérieur à 2 mm.
30. Fibre selon la revendication 27, **caractérisée par le fait qu'elle** comporte une matrice extrudée.
31. Fibre selon la revendication 27, **caractérisée par le**

fait qu'elle est à base de viscosse.

32. Fibre ou planchette selon la revendication 27, **caractérisée par le fait qu'elle** présente une fluorescence dans l'infrarouge ou l'ultraviolet. 5
33. Fibre ou planchettes selon la revendication 27, **caractérisée par le fait qu'elle** présente une fluorescence du domaine du visible qui s'observe sous excitation spécifique à travers un filtre. 10
34. Fibre ou planchette selon la revendication 27, **caractérisée par le fait qu'elle** comporte au moins une microsphère fluorescente, notamment une microsphère à buse minérale. 15
35. Fibre ou planchette selon la revendication 27, **caractérisée par le fait qu'elle** comporte d'autres propriétés d'authentification, notamment **par le fait qu'elle** est radioactive, magnétique ou présente des propriétés de résonance électromagnétiques à des fréquences particulières et/ou change d'aspect selon l'angle d'observation ou sous l'action d'une source d'excitation tel qu'un rayonnement. 20
36. Fibre ou planchette selon la revendication 27, **caractérisée par le fait qu'elle** comporte plus de 10^7 séquences. 25

Claims

1. Paper (1) comprising:

- bodies (3) being configured for an individual extraction out of the paper, having a largest dimension lying in the range 100 μm to 10 mm,
- at least one biochemical marker (5) carried by the bodies, wherein the bodies are fibers or fiber agglomerates. 35

2. Paper according to claim 1, in which the bodies are fibers, wherein the length of the fibers lies in the range 3 mm to 10 mm. 40

3. Paper according to claim 1, in which the bodies are fiber agglomerates constituting spots, wherein the spots are greater than 2 mm in diameter. 45

4. Paper according to claim 1 or 2, wherein the bodies are extruded fibers, the biochemical marker being mixed with an ingredient of the fibers prior to extrusion. 50

5. Paper according to claim 1 or 2, the bodies being fibers, wherein the fibers (3) are viscose based. 55

6. Paper according to any preceding claim, wherein the

bodies (3) carrying the biochemical marker (5) are colored.

7. Paper according to any preceding claim, wherein the bodies (3) carrying the biochemical marker (5) fluoresce in the infrared or the ultraviolet.

8. Paper according to any claim 1 to 6, wherein the bodies (3) carrying the biochemical marker (5) fluoresce in the visible and are observed under specific excitation through a filter.

9. Paper according to any preceding claim, wherein the bodies (3) carrying the biochemical marker (5) also contain fluorescent microspheres.

10. Paper according to any preceding claim, wherein the bodies (3) carrying the biochemical marker present other authentication properties.

11. Paper according to any preceding claim, wherein the distribution of the bodies (3) carrying the biochemical marker (5) in the papermaking mass (2) is random.

12. Paper according to any claim 1 to 10, wherein the bodies (3) carrying the biochemical marker (5) are confined in a strip (4). 30

13. Paper according to any preceding claim, wherein the density of bodies (3) carrying the biochemical marker (5) is less than ten bodies per dm^2 of paper when the distribution of bodies is random and includes all of the paper, or less than ten bodies per linear dm when the bodies are confined in a strip. 35

14. Paper according to any preceding claim, wherein the biochemical marker is constituted by sequences of nucleotides. 40

15. Paper according to claim 14, wherein each body includes more than 10^7 sequences. 45

16. Paper according to claim 14 or 15 wherein each sequence is a single strand sequence.

17. Paper according to any preceding claim, wherein the biochemical marker is bound to a binder

18. A method of manufacturing paper, the method comprising:

- incorporating bodies in the mass of papermaking fiber (2) during the process of making the paper, the bodies (3) having a largest dimension lying in the range 100 μm to 10 mm and carrying at least one biochemical marker (5), wherein the bodies comprise fibers or fiber agglomerates.

19. A method according to the preceding claim, wherein the bodies carrying the biochemical marker (5) are mixed in a bath used during treatment of the paper-making masts,
20. A method according to claim 18 or 19, wherein the biochemical marker (5) is initially introduced into a master mixture used for making the fibers (3) by extrusion.
21. A method according to claim 18 or 19, wherein the fibers (3) are made by spinning viscose.
22. A method according to claim 18, wherein the fibers (3) are made by extruding polypropylene.
23. A method of authenticating and/or identifying paper in which bodies have been incorporated during the papermaking process, bodies carrying at least one biochemical marker, the method including the steps consisting in identifying and taking under visual control at least one body (3) carrying the biochemical marker (5) from the paper, the largest dimension of said body lying in the range 100 μm to 10 mm.
24. A method according to the preceding claim, wherein the biochemical marker is extracted from the body by dissolving the matrix of said body and by purifying the product of the dissolution.
25. A method according to claim 23, wherein the biochemical marker comprises at least one single strand (5) sequence of nucleotides, and wherein PCR amplification is performed by means of specific primers.
26. A method according to the preceding claim, wherein the DNA is identified in real time and quantitatively by performing PCR.
27. A fiber or a spot (3) having a largest dimension in the range of 100 μm to 10 mm constituting a body including at least one biochemical marker.
28. A fiber according to claim 27, wherein the length of the fiber lies in the range 3 mm to 10 mm.
29. A spot according to claim 27, presenting a diameter greater than 2 mm.
30. A fiber according to claim 27, comprising an extruded matrix.
31. A fiber according to claim 27, the fiber being based on viscose.
32. A fiber or spot according to claim 27, wherein it fluoresces in the infrared or the ultraviolet.

33. A fiber or spot according to claim 27, wherein it fluoresces in the visible and is observed under specific excitation through a filter.

5 34. A fiber or spot according to claim 27, including at least one fluorescent microsphere, in particular based on inorganic material.

10 35. A fiber or spot according to claim 27 comprising other authentication properties, especially being radioactive or magnetic, or presenting properties of electromagnetic resonance at particular frequencies and/or changing appearance with changing viewing angle or under the action of an excitation source such as a source of radiation.

15 36. A fiber or spot according to claim 27, including more than 10^7 sequences,

Patentansprüche

1. Papier (1) mit Körperchen (3), die mindestens einen biochemischen Marker (5) tragen, **gekennzeichnet dadurch, dass** die Körperchen eine ausreichende Größe aufweisen, um isoliert entnommen werden zu können, wobei ihre größte Abmessung zwischen 100 μm und 10 mm liegt, und die Körperchen (3) aus Fasern oder Ansammlungen von Fasern sind.
2. Papier nach Anspruch 1, wobei die Körperchen aus Fasern sind, **gekennzeichnet dadurch, dass** die Länge der Fasern (3) zwischen 3 und 10 mm liegt.
3. Papier nach Anspruch 1, wobei die Körperchen aus Ansammlungen von Fasern sind, die aus Plättchen bestehen, **gekennzeichnet dadurch, dass** der Durchmesser der Plättchen größer als 2 mm ist.
4. Papier nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch, dass** die Körperchen aus extrudierten Fasern sind, wobei der biochemische Marker einem Bestandteil der Fasern vor der Extrusion beige-mischt ist.
5. Papier nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Körperchen aus Fasern sind, **gekennzeichnet dadurch, dass** die Fasern (3) auf Viskosebasis vorliegen.
6. Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet dadurch, dass** die Körperchen (3), die den biochemischen Marker (5) tragen, farbig sind.
7. Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet dadurch, dass** die Körperchen

- (3), die den biochemischen Marker (5) tragen, Fluoreszenz im Infrarot- oder Ultraviolett-Bereich aufweisen.
8. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch, dass** die Körperchen (3), die den biochemischen Marker (5) tragen, Fluoreszenz im sichtbaren Bereich aufweisen, die man bei spezifischer Anregung durch ein Filter beobachten kann. 5
 9. Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet dadurch, dass** die Körperchen (3), die den biochemischen Marker (5) tragen, auch fluoreszente Mikrokügelchen enthalten. 10
 10. Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet dadurch, dass** die Körperchen (3), die den biochemischen Marker tragen, andere Authentifikationseigenschaften aufweisen. 15
 11. Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet dadurch, dass** die Verteilung der Körperchen (3), die den biochemischen Marker (5) tragen, innerhalb der Papiermasse (2) zufällig ist. 20
 12. Papier nach einem der Ansprüche bis 10, **gekennzeichnet dadurch, dass** die Körperchen (3), die den biochemischen Marker (5) tragen, auf ein Band (4) eingeschränkt sind. 25
 13. Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet dadurch, dass** die Dichte der Körperchen (3), die den biochemischen Marker (5) tragen, unterhalb von 10 Körperchen pro dm² vom Papier liegt, wenn die Verteilung der Körperchen zufällig ist und sich auf die Gänze des Papiers erstreckt, oder unterhalb von 10 Körperchen pro linearem dm liegt, wenn die Körperchen auf ein Band eingeschränkt sind. 30
 14. Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet dadurch, dass** der biochemische Marker aus Nukleotidsequenzen zusammengesetzt ist. 35
 15. Papier nach Anspruch 14, **gekennzeichnet dadurch, dass** jedes Körperchen (3) mehr als 10⁷ Sequenzen aufweist. 40
 16. Papier nach Anspruch 14 oder 15, **gekennzeichnet dadurch, dass** jede Sequenz einzelsträngig ist. 45
 17. Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet dadurch, dass** der biochemische Marker an ein Bindemittel angebunden ist. 50
 18. Herstellungsverfahren für Papier, umfassend einen Schritt, bei dem Körperchen, die wenigstens einen biochemischen Marker (5) tragen, beim Herstellungsvorgang des Papiers in eine Papierfasermasse (2) eingefügt werden, **gekennzeichnet dadurch, dass** die größte Abmessung der Körperchen (3) zwischen 100 µm und 10 mm liegt und dass die Körperchen aus Fasern oder aus Ansammlungen von Fasern sind. 55
 19. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, **gekennzeichnet dadurch, dass** die Körperchen, die den biochemischen Marker (5) tragen, in ein Bad gemischt werden, dass bei der Verarbeitung der Papiermasse verwendet wird.
 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 oder 19, **gekennzeichnet dadurch, dass** der biochemische Marker (5) vorab in eine Hauptmasse eingeführt worden ist, die zur Herstellung mittels Extrusion der Fasern (3) verwendet wird.
 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 oder 19, **gekennzeichnet dadurch, dass** die Fasern (3) durch Spinnen von Viskose erzeugt werden.
 22. Verfahren nach Anspruch 18, **gekennzeichnet dadurch, dass** die Fasern (3) durch Extrusion von Polypropylen erzeugt werden.
 23. Verfahren zur Authentifizierung und/oder Identifizierung eines Papiers, in dem Körperchen, die wenigstens einen biochemischen Marker tragen, beim Herstellungsvorgang des Papiers eingefügt worden sind, **gekennzeichnet dadurch, dass** es mindestens einen Schritt umfasst, bei dem unter visueller Kontrolle im Papier wenigstens ein Körperchen (3), das den biochemischen Marker trägt, gefunden und entnommen wird, wobei das Körperchen (3) eine größte Abmessung aufweist, die zwischen 100 µm und 10 mm liegt.
 24. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, **gekennzeichnet dadurch, dass** der biochemische Marker durch Auflösung der Matrix des Körperchens und durch Reinigung des Auflösungsprodukts extrahiert wird.
 25. Verfahren nach Anspruch 23, **gekennzeichnet dadurch, dass** der biochemische Marker wenigstens eine Sequenz (5) einzelsträngiger Nukleotide aufweist und dass eine Verstärkung mittels Polymerase-Kettenreaktion unter Verwendung von spezifischen Primern bewirkt wird.
 26. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, **gekennzeichnet dadurch, dass** die DNA in Echtzeit und mengenmäßig durch das Auftreten der Polymerase-Kettenreaktion identifiziert wird.

27. Faser oder Plättchen (3), wobei die größte Abmessung der Faser oder des Plättchens zwischen 100 μm und 10 mm liegt, **gekennzeichnet dadurch, dass** sie oder es ein Körperchen bildet, das wenigstens einen biochemischen Marker umfasst, 5
28. Faser nach Anspruch 27, **gekennzeichnet dadurch, dass** die Länge der Faser zwischen 3 und 10 mm liegt. 10
29. Plättchen nach Anspruch 27, **gekennzeichnet dadurch, dass** es einen Durchmesser oberhalb von 2 mm aufweist.
30. Faser nach Anspruch 27, **gekennzeichnet dadurch, dass** sie eine extrudierte Matrix aufweist. 15
31. Faser nach Anspruch 27, **gekennzeichnet dadurch, dass** sie auf Viskosebasis vorliegt, 20
32. Faser oder Plättchen nach Anspruch 27, **gekennzeichnet dadurch, dass** sie oder es Fluoreszenz im Infrarot- oder Ultraviolettbereich aufweist.
33. Faser oder Plättchen nach Anspruch 27, **gekennzeichnet dadurch, dass** sie oder es Fluoreszenz im sichtbaren Bereich aufweist, die man unter spezifischer Anregung durch ein Filter beobachten kann. 25
34. Faser oder Plättchen nach Anspruch 27, **gekennzeichnet dadurch, dass** sie oder es mindestens ein fluoreszentes Mikrokügelchen, insbesondere ein Mikrokügelchen auf Mineralbasis, aufweist. 30
35. Faser oder Plättchen nach Anspruch 27, **gekennzeichnet dadurch, dass** sie oder es andere Authentifizierungseigenschaften aufweist, insbesondere dadurch, dass sie oder es radioaktiv oder magnetisch ist oder Eigenschaften für elektromagnetische Resonanz für bestimmte Frequenzen und/oder für Aussehensänderung in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel oder unter Wirkung einer Anregungsquelle wie einer Bestrahlung aufweist. 35
36. Faser oder Plättchen nach Anspruch 27, **gekennzeichnet dadurch, dass** sie oder es mehr als 10^7 Sequenzen aufweist. 40

45

50

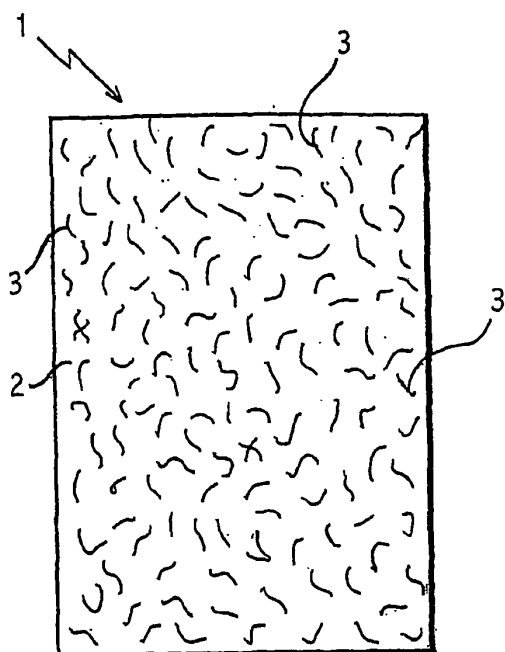


FIG. 1

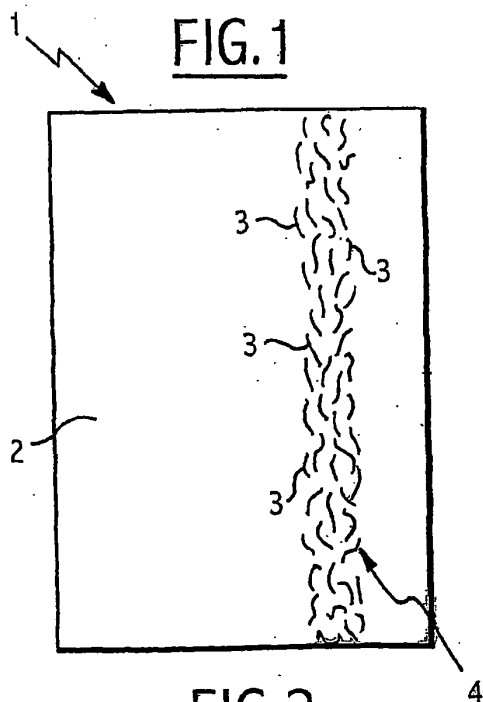


FIG. 2

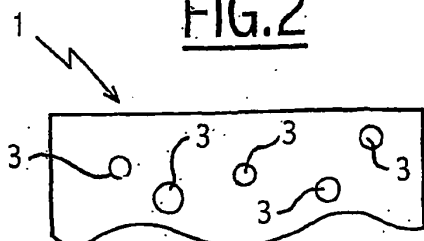


FIG. 3

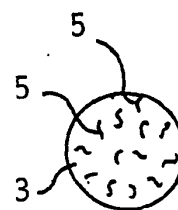


FIG. 4

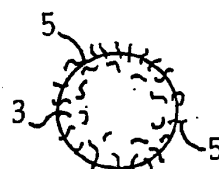


FIG. 5

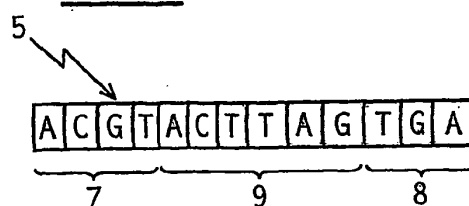


FIG. 6

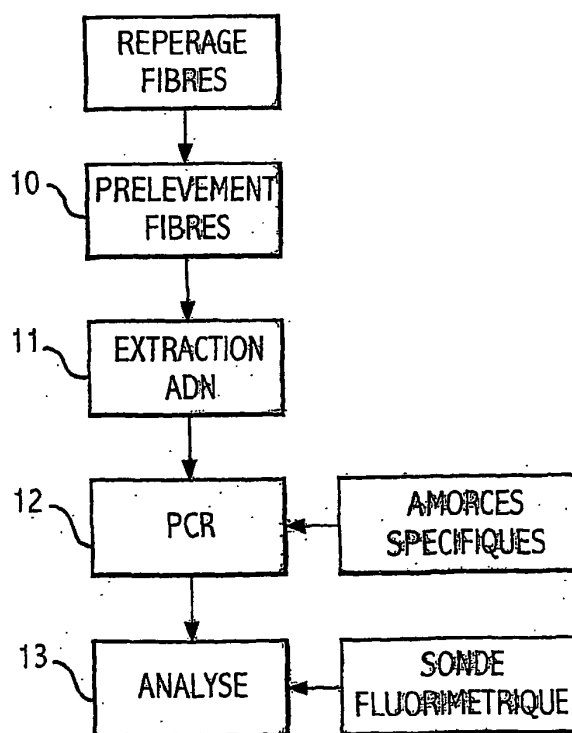


FIG. 7

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- US 5763176 A [0002] [0062] [0065]
- FR 0102480 W [0023]
- WO 0130936 A [0028]
- WO 0061799 A [0041] [0065] [0084] [0086]
- WO 940491 A [0065]
- WO 9404918 A [0086]

Littérature non-brevet citée dans la description

- *Sciences & Avenir*, Juillet 2000, 60-61 [0086]