



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2015/09/03
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2016/03/10
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2017/02/27
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2015/070187
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2016/034687
(30) Priorité/Priority: 2014/09/05 (FR1458363)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *D21H 17/02* (2006.01),
B42D 25/29 (2014.01), *D21H 17/22* (2006.01),
D21H 17/24 (2006.01), *D21H 17/34* (2006.01),
D21H 21/16 (2006.01), *D21H 21/18* (2006.01),
D21H 21/40 (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:
OBERTHUR FIDUCIAIRE SAS, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
BORDE, XAVIER, FR;
LE BERRE, MARJORY, FR;
GILLOT, JULIEN, FR

(74) Agent: BERESKIN & PARR LLP/S.E.N.C.R.L.,S.R.L.

(54) Titre : SUPPORT PAPIER, SON PROCEDE DE FABRICATION ET DOCUMENT DE SECURITE FABRIQUE AVEC CELUI-CI
(54) Title: PAPER MEDIUM, METHOD FOR MANUFACTURING SAME AND SECURE DOCUMENT MANUFACTURED USING SAME

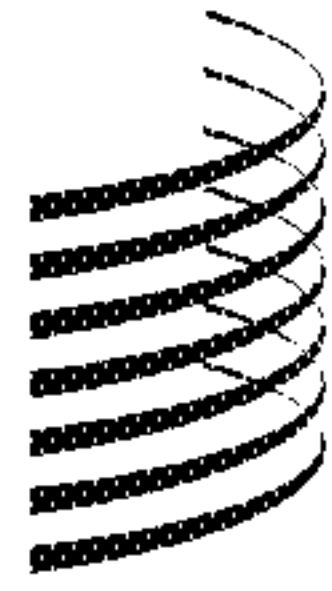
(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un support papier à haute durabilité et biodégradable pour l'impression d'un document de sécurité, notamment un billet de banque, comprenant des fibres de cellulose, selon une concentration supérieure ou égale à 70 % et inférieure à 100% en masse à l'état sec par rapport à la masse totale dudit support papier à l'état sec, des additifs et adjuvants, au moins un liant, caractérisé en ce qu'il comprend : - un agent de collage oléophobe et hydrophobe à base d'un composé organique contenant des groupements perfluoropolyéthers (PFPE), selon une concentration supérieure à 0% et inférieure ou égale à 5% en masse à l'état sec par rapport à la masse totale du support papier à l'état sec, - au moins un agent de renfort structurel biodégradable, choisi parmi ceux issus d'une source végétale ou animale, ceux synthétisés par génie biotechnologique ou par génie génétique puis biotechnologique et ceux qui sont biosourcés puis transformés chimiquement. L'invention concerne également son procédé de fabrication.



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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale

WO 2016/034687 A1

(43) Date de la publication internationale
10 mars 2016 (10.03.2016)

(51) Classification internationale des brevets :

D21H 17/02 (2006.01) D21H 21/16 (2006.01)
D21H 17/22 (2006.01) D21H 21/18 (2006.01)
D21H 17/24 (2006.01) D21H 21/40 (2006.01)
D21H 17/34 (2006.01) B42D 25/29 (2014.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2015/070187

(22) Date de dépôt international :

3 septembre 2015 (03.09.2015)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1458363 5 septembre 2014 (05.09.2014) FR

(71) Déposant : OBERTHUR FIDUCIAIRE SAS [FR/FR]; 7
avenue de Messine, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs : BORDE, Xavier; 2 allée des Druides, F-
35410 Osse (FR). LE BERRE, Marjory; 44 rue Baudri de
Bourgueil, F-35200 Rennes (FR). GILLOT, Julien; 14 rue
des Templiers, F-35410 Veneffles (FR).

(74) Mandataire : REGIMBEAU; Parc d'Affaires CAP NORD
A, 2 allée Marie Berhaut, CS71104, F-35011 Rennes Ce-
dex (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, 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, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : PAPER MEDIUM, METHOD FOR MANUFACTURING SAME AND SECURE DOCUMENT MANUFACTURED USING SAME

(54) Titre : SUPPORT PAPIER, SON PROCÉDÉ DE FABRICATION ET DOCUMENT DE SÉCURITÉ FABRIQUÉ AVEC CELUI-CI

(57) Abstract : The invention relates to a high-durability, biodegradable paper medium for printing a secure document, in particular a bank note, including cellulose fibres, at a concentration of no less than 70 wt % and less than 100 wt % when dry relative to the total weight of said dry paper medium, additives and auxiliary agents, at least one binder, characterised in that it includes: an oil-repellent and water-repellent adhesive agent made up of an organic compound containing perfluoropolyether (PFPE) groups, at a concentration higher than 0 wt % and no higher than 5 wt % when dry relative to the total weight of the dry paper medium; and at least one biodegradable structural reinforcement agent, selected among those from a plant or animal sources, those synthesised by biotechnological engineering or by genetic engineering and then biotechnological engineering and those which are biosourced and then chemically processed. The invention also relates to the method for manufacturing same.

(57) Abrégé : L'invention concerne un support papier à haute durabilité et biodégradable pour l'impression d'un document de sécurité, notamment un billet de banque, comprenant des fibres de cellulose, selon une concentration supérieure ou égale à 70 % et inférieure à 100% en masse à l'état sec par rapport à la masse totale dudit support papier à l'état sec, des additifs et adjuvants, au moins un liant, caractérisé en ce qu'il comprend : - un agent de collage oléophobe et hydrophobe à base d'un composé organique contenant des groupements perfluoropoléthères (PFPE), selon une concentration supérieure à 0% et inférieure ou égale à 5% en masse à l'état sec par rapport à la masse totale du support papier à l'état sec, - au moins un agent de renfort structurel biodégradable, choisi parmi ceux issus d'une source végétale ou animale, ceux synthétisés par génie biotechnologique ou par génie génétique puis biotechnologique et ceux qui sont biosourcés puis transformés chimiquement. L'invention concerne également son procédé de fabrication.

WO 2016/034687 A1

SUPPORT PAPIER, SON PROCEDE DE FABRICATION ET DOCUMENT DE SECURITE FABRIQUE AVEC CELUI-CI

DOMAINE TECHNIQUE GENERAL

L'invention concerne un support papier à haute durabilité et biodégradable pour l'impression d'un document de sécurité, notamment un billet
5 de banque.

L'invention concerne également un procédé de fabrication de ce support papier et un document de sécurité réalisé à partir d'un tel support papier.

10 ETAT DE L'ART

Les documents de sécurité et notamment les billets de banque sont soumis à de nombreuses manipulations durant leur vie, ce qui entraîne leur salissure et ce qui augmente le risque qu'ils soient endommagés ou déchirés
15 provoquant ainsi leur retrait prématuré de la masse monétaire en circulation.

Afin de remédier à ce problème, on connaît déjà dans l'état de la technique, différents procédés permettant d'améliorer la résistance à la salissure et aux déchirures des billets de banque.

On connaît ainsi par exemple d'après le document FR 2 975 408
20 une feuille de papier haute durabilité, recouverte d'un revêtement de protection comprenant une couche d'imprimabilité externe à base de polyuréthane.

On connaît également d'après l'état de la technique, des papiers à résistance améliorée, dans lesquels sont ajoutés à la pulpe de fibres de cellulose, des matériaux tels que des polyamides, des polyesters ou du polypropylène. On
25 citera par exemple le document EP 1 432 576 qui décrit notamment l'emploi de fibres de renforcement en polyester.

On connaît également des billets de banque en matière plastique, par exemple ceux réalisés sur polypropylène bi-orienté (BOPP), présentés comme des produits assurant une forte longévité et d'autres produits hybrides
30 comprenant à la fois des parties papier et d'autres en plastique à base de polyamides ou polyesters.

Les banques centrales responsables de l'émission, de la circulation et du retrait des billets de banque ont des contraintes budgétaires qui les contraignent à rechercher l'augmentation de la longévité des billets, et ce, afin de diminuer le coût du cycle de l'argent liquide, ce qui les fait se tourner
5 légitimement vers les solutions précitées.

Toutefois, les techniques d'accroissement de la longévité envisagées présentent l'inconvénient d'utiliser des matières issues de la pétrochimie, qui sont par nature non renouvelables. Or, de plus en plus d'états ont également des préoccupations écologiques et de gestion des déchets. Et
10 même si les billets de banque à l'issue de leur cycle de vie ne représentent qu'une infime partie des polluants d'origine anthropique, ils ont une forte valeur symbolique de par leur nature, il est donc important d'envisager leur empreinte écologique et notamment sous l'aspect de leur biodégradabilité.

Certains acteurs qui proposent des billets de banque en matière
15 plastique, par exemple ceux réalisés sur polypropylène bi-orienté (BOPP), les présentent comme des produits écologiques, en arguant du fait qu'à l'issue de la vie du billet, ce dernier peut être recyclé pour fabriquer un autre objet en matière plastique. Toutefois aucune étude sérieuse et indépendante n'a été proposée sur ce sujet, afin de vérifier la véracité de cette filière de recyclage
20 théorique et son bilan carbone.

Le document WO 2013/178986 décrit un papier résistant à la salissure, notamment pour billets de banque, qui comprend des microfibrilles de cellulose (MFC). Toutefois ce document ne suggère absolument pas l'emploi d'un agent de collage oléophobe et hydrophobe à base d'un composé organique
25 contenant des groupements perfluoropolyethers (PFPE), ni le fait que ces produits puissent être combinés sans problèmes, pour fournir un support à haute durabilité et biodégradable.

Le document WO 00/19015 décrit simplement l'emploi d'une solution de caoutchouc dans un solvant organique, pour rendre hydrophobe un
30 papier, cette solution contenant moins de 1% en poids de polymères contenant des groupes alkylperfluorés. Toutefois, certains de ces composés alkylperfluorés sont considérés comme toxiques et sont différents des groupements perfluoropolyethers utilisés dans l'invention.

L'invention a donc pour but de résoudre les inconvénients précités de l'état de la technique.

L'invention a notamment pour objectif de fournir un support papier destiné à la fabrication et à l'impression d'un document de sécurité, notamment un billet de banque, qui présente à la fois des caractéristiques de "haute durabilité", c'est-à-dire de résistance accrue à la salissure et aux sollicitations mécaniques, et un caractère biodégradable, favorisant son recyclage naturel à l'issue de son cycle de vie.

Le caractère "biodégradable" signifie principalement, selon la norme EN 13432 qui concerne les exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation:

- que le support papier doit présenter une faible teneur en métaux lourds et autres substances toxiques,
- qu'au moins 90% du poids d'un échantillon doit être transformé en dioxyde de carbone et en biomasse dans un délai maximum de 6 mois,
- qu'après 12 semaines de compostage aérobie, la quantité de résidus dont les dimensions dépassent 2 mm ne doit pas excéder 10% de la matière sèche initiale,
- et que le compost final doit passer les tests écotoxicologiques.

A cet effet, l'invention concerne un support papier à haute durabilité et biodégradable pour l'impression d'un document de sécurité, notamment un billet de banque, comprenant des fibres de cellulose, selon une concentration supérieure ou égale à 70% et inférieure à 100% en masse à l'état sec par rapport à la masse totale dudit support papier à l'état sec, des additifs et adjuvants, et au moins un liant.

Conformément à l'invention, ce support comprend :

un agent de collage oléophobe et hydrophobe à base d'un composé organique contenant des groupements perfluoropolyéthers (PFPE), selon une concentration supérieure à 0% et inférieure ou égale à 5% en masse à l'état sec par rapport à la masse totale du support papier à l'état sec,

au moins un agent de renfort structurel biodégradable, choisi parmi ceux issus d'une source végétale ou animale, ceux synthétisés par génie biotechnologique ou par génie génétique puis génie biotechnologique et ceux qui sont biosourcés puis transformés chimiquement.

Grâce à ces caractéristiques de l'invention, le papier obtenu répond aux exigences précitées de haute durabilité et de biodégradabilité.

Selon d'autres caractéristiques avantageuses et non limitatives de l'invention, prises seules ou en combinaison :

- la concentration en fibres de cellulose est supérieure ou égale à 85% et inférieure à 100% en masse à l'état sec par rapport à la masse totale dudit support papier à l'état sec ;
- les additifs et adjuvants et liant sont présents selon une concentration supérieure à 0% et inférieure ou égale à 15% en masse à l'état sec par rapport à la masse totale dudit support papier à l'état sec ;
- le ou les agent(s) de renfort structurel biodégradable est (sont) présents selon une concentration supérieure à 0% et inférieure ou égale à 25%, de préférence selon une concentration supérieure à 0% et inférieure ou égale à 20% et de préférence encore selon une concentration supérieure à 0% et inférieure ou égale à 10% en masse à l'état sec par rapport à la masse totale dudit support papier à l'état sec,
- les groupements perfluoropolyéthers possédant dans leurs formules chimiques les fragments de base $-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-$ où m et n sont des entiers.

L'invention concerne également un document de sécurité, tel qu'un billet de banque par exemple, fabriqué avec un support papier précité.

Enfin, l'invention concerne le procédé de fabrication du support papier précité, qui comprend les étapes successives suivantes :

- a) mise en suspension dans l'eau des fibres de cellulose,
- b) raffinage du mélange,
- c) ajout des additifs, adjuvants et liants,
- d) épuration et filtration de la suspension fibreuse,
- e) mise en forme du support papier,
- f) pressage,
- g) pré-séchage,
- h) enduction de surface du support papier
- i) post séchage,

et qui comprend des étapes d'ajout des agents de renfort structurel biodégradables et d'ajout des agents de collage oléophobes et hydrophobes, l'étape d'ajout des agents de renfort structurel biodégradables étant réalisée entre les étapes a) et b) ou pendant l'étape h), l'étape d'ajout des

agents de collage oléophobes et hydrophobes étant réalisée entre les étapes c) et d) ou pendant l'étape h).

DESCRIPTION DETAILLEE

5

Les fibres entrant dans la composition du support papier sont principalement des fibres de cellulose.

De façon avantageuse, ces fibres de cellulose sont choisies parmi les fibres issues de bois de feuillus, de bois de résineux, de plantes saisonnières
10 telles que le coton, le chanvre ou le lin, par exemple. Ces différentes fibres peuvent être utilisées seules ou en mélange.

De préférence toutefois, les fibres de cellulose utilisées sont des fibres de coton. Cette fibre est utilisée pour ses bonnes caractéristiques physiques et mécaniques. En effet, les linters de coton, (c'est-à-dire le duvet de
15 fibres très courtes adhérant aux graines de coton après égrenage) mesurent environ 2 à 5 mm de long et 18 µm de large, ce qui confère au papier obtenu une très bonne résistance au pliage.

Le support papier conforme à l'invention comprend également des additifs et adjuvants, non fibreux, choisis, de préférence, parmi les composés
20 anti-mousse, les charges minérales, les agents de résistance à l'état humide et les agents de collage, utilisés seuls ou en mélange.

Les composés anti-mousse sont par exemple des agents, tels que les silicones, les émulsions de silicone, les polyéthylènes glycol, les dérivés de polyéthylènes glycol, les polyalcools synthétiques, les dérivés de polyalcools, les
25 anti-mousses à base d'amide, à base d'ester ; des tensio-actifs tels que des oligomères, des oxydes d'éthylène (EtO), des oxydes de polypropylènes (PPOx) ; des agents hydrophobiques, tels que des cires d'hydrocarbures, des cires de polyéthylène, des alcools gras, des acides gras, des esters gras, des éthylènesbis(stéramide) (EBS), des silices hydrophobiques.

30 Ces composés anti-mousse seront ajoutés lors de la préparation de la pâte à papier, ainsi que dans la partie humide de la machine à papier ; son but étant d'éviter la formation de mousse voire de la détruire et ainsi d'améliorer la formation de la feuille.

De préférence, les charges minérales sont choisies parmi la silice
35 colloïdale, les silicates de sodium, les aluminosilicates de sodium, les carbonates

de calcium naturels ou précipités, le talc, le kaolin naturel ou calciné, l'hydrate d'alumine, le dioxyde de titane et le sulfate de baryum, seuls ou en mélange.

Ces charges minérales sont ajoutées pour modifier les propriétés optiques du papier obtenu, telles que sa blancheur, sa brillance ou son opacité
5 mais également ses propriétés de surface. Certaines de ces charges sont moins coûteuses que les fibres et sont donc ajoutées pour diminuer les coûts de fabrication.

Les agents de résistance à l'état humide sont des polymères thermodurcissables qui sont ajoutés quand le papier est encore à l'état humide et
10 qui réticulent dans le papier lors de son passage en sécherie. Ils jouent un rôle de barrière à l'eau une fois le papier fabriqué.

On utilise, de préférence, principalement des polymères qui assurent la liaison des fibres entre elles, tels que les résines urée-formaldéhyde (UF), les résines mélamine-formaldéhyde (MF), les résines à base de
15 polyamidoamine-épichlorhydrine (PAA-E), les résines de glyoxal, les complexes ions métalliques, seuls ou en mélange.

Les agents de collage retardent la pénétration des liquides dans le papier. Ils sont mis en œuvre soit lorsque le papier est encore à l'état humide (encollage dans la masse du papier), soit au niveau de la presse encolleuse
20 (encollage en surface).

De préférence, on utilise des produits naturels, tels que des résines naturelles modifiées (colles à base de résine), de l'amidon ou de l'amidon modifié ou des produits synthétiques, tels que le dimère d'alkyle cétène (AKD), l'alcénile succinique anhydride (ASA) et d'autres polymères (par exemple les
25 copolymères à base d'esters d'acide acrylique et d'acide maléique, d'acrylonitrile et de styrène). L'AKD est le produit chimique de collage le plus couramment utilisé et il doit être employé de préférence lorsque les spécifications du produit le permettent. Il est également possible d'utiliser de la cire de paraffine et des cires de polyéthylène. Ces différents produits peuvent être utilisés seuls ou en
30 mélange.

Comme cela sera décrit ultérieurement dans le paragraphe concernant le procédé de fabrication de ce support papier, les fibres, additifs et adjuvants sont mélangés et sont liés entre eux par l'emploi d'au moins un liant.

Ce liant permet d'améliorer la résistance du papier à l'état sec.

35 De façon avantageuse, le liant est choisi parmi les alcools polyvinyliques, l'amidon, les féculles, le latex, les hémicelluloses, les CMC

(carboxyméthylcelluloses), les galactomannanes, les gélatines ou les résines polyamide-épichlorhydrine, pris seuls ou en mélange.

Conformément à l'invention, on ajoute aux fibres, additifs, adjuvants et liants précités, au moins un agent de renfort structurel
5 biodégradable.

Cet agent de renfort structurel biodégradable est issu d'une source naturelle végétale ou animale et peut être utilisé, soit directement, soit après une étape de purification et/ou de transformation ou peut également être synthétisé par la voie du génie biotechnologique, par exemple par fermentation
10 bactérienne, ou être synthétisé par la voie du génie génétique puis du génie biotechnologique. Cet agent peut également être « biosourcé », c'est-à-dire issu d'une source biologique, puis transformé chimiquement.

Par renfort structurel, il est entendu qu'au moins une des propriétés mécaniques usuellement mesurées pour caractériser un support est
15 améliorée par rapport à un papier dépourvu de l'agent de renfort considéré ; propriétés mécaniques parmi lesquelles sont citées ici et sans que ce soit exhaustif : la résistance à la déchirure, le double pli, la cohésion interne, la rigidité, la résistance à la traction, la longueur et l'allongement à la rupture etc...

Parmi les agents de renfort biodégradables issus d'une source végétale pour constituer les feuilles de papier et notamment celles aptes pour une utilisation finale en tant que billets de banques, sont déjà connues de l'homme du métier - en dehors du bois (matière première majoritaire pour le papier standard) et en dehors du coton (matière première majoritaire pour le
25 papier billet de banque) - les plantes annuelles suivantes : les céréales et notamment les pailles de céréales (riz, blé, orge, avoine, seigle, le triticale...), les cannes à sucres (et notamment la bagasse issue de cette plante), les bambous, les roseaux, les herbes alfa et sabai, le lin, le kéna, le jute, le chanvre, les feuilles d'abaca et de sisal, la pulpe de betterave sucrière, la cosse
30 de sarrasin et le son de blé, et plus généralement toutes les plantes supérieures contenant des fibres cellulosiques ou lignocellulosiques.

Bien que présentant des avantages certains pour nombre d'entre elles puisqu'étant considérés comme des déchets ou des sous-produits d'une culture visant à l'obtention de céréales, graines, pailles, huiles végétales, sucre
35 saccharose etc... leur inconvénient majeur provient du fait de la saisonnalité des cultures évoquées ci-avant et du manque de contrôle dans la distribution de la

morphologie des fibres de cellulose en fonction de la provenance des ressources considérées.

Il est donc entendu dans la présente invention que les agents de renfort structurel biodégradables, lorsqu'ils sont à base de cellulose, sont des produits issus du milieu naturel, par exemple l'un des produits précités, mais dont la cellulose est soit régénérée, soit hyperdivisée.

En d'autres termes, la cellulose qui est nativement un macrobiopolymère auto-organisé en fibrilles puis en fibres est : soit régénérée après une dénaturation structurelle complète transitoire, soit hyper-divisée via des procédés mécaniques et/ou chimiques permettant l'obtention de particules à l'échelle nanoscopique.

Par « cellulose régénérée », il est entendu une cellulose obtenue avec des procédés considérés comme peu polluants comme celui où la cellulose brute est dissoute dans la N-oxyde N-méthylmorpholine (NMMO) (peu toxique et recyclé dans le procédé) avant d'être régénérée. C'est le cas de la fibre connue sous la dénomination commerciale Lyocell qui est ainsi fabriquée par opposition aux fibres de viscose ou rayonne dont les procédés d'obtention mettent en jeu respectivement du sulfure de carbone et du cuivre, reconnus peu écologiques.

Par « cellulose hyper-divisée », il est entendu de la cellulose microcristalline et nanocristalline comme la cellulose micro-fibrillée ou microfibrilles de cellulose (connue sous l'acronyme « MFC ») et la nanocellulose cristalline ou nanocristaux de cellulose (connue sous l'acronyme « NCC »).

De cette façon, on obtient une cellulose dont les propriétés mécaniques sont beaucoup mieux contrôlées, et qui joue un rôle d'agent de renfort structurel plus prédictible et plus reproductible dans le support papier conforme à l'invention. Du fait que l'on demeure fondamentalement sur la cellulose, la biodégradabilité du support papier est également assurée.

Parmi les agents de renfort structurel biodégradables issus d'une source végétale autres que ceux à base de cellulose, on peut citer par exemple ceux à base de polysaccharides et/ou de protéines et/ou de leurs combinaisons, soit à l'état natif, c'est-à-dire provenant d'un mélange brut avec les autres composants de l'organisme végétal considéré, soit à l'état purifié, c'est-à-dire ayant subi au préalable des étapes de séparation, concentration, raffinage etc... soit partiellement soit pour atteindre un grade plus poussé, permettant ainsi d'obtenir un plus grand contrôle sur les propriétés mécaniques finales recherchées du support.

Dans cette catégorie, et sans que ce soit limitatif, on peut utiliser les algues macroscopiques, telle que les laminaires et microscopiques, telle que les chlorelles ou les spirulines, ces algues étant de préférence broyées. Les phycocolloïdes et leurs dérivés extraits de ces algues rentrent dans cette
5 catégorie de produits.

Parmi les agents de renfort structurel biodégradables issus d'une source animale, on peut citer par exemple ceux à base de polysaccharides et/ou de protéines et/ou de leurs combinaisons, soit à l'état natif, c'est-à-dire provenant d'un mélange brut avec les autres composants de la source, soit à
10 l'état purifié, c'est-à-dire ayant subi au préalable des étapes de séparation, concentration, raffinage etc... soit partiellement soit pour atteindre un grade plus poussé, permettant ainsi d'obtenir un plus grand contrôle sur les propriétés mécaniques finales recherchées du support.

Dans cette catégorie, et sans que ce soit limitatif, on peut citer les
15 produits à base de kératine, par exemple la laine ou les plumes de volailles.

Parmi les agents de renfort structurel biodégradables issus de la voie des biotechnologies ou du génie génétique et des biotechnologies, on peut citer par exemple ceux à base de polyhydroxyalcanoates (ou PHA) et/ou polysaccharides et/ou de protéines et/ou de leurs combinaisons, après
20 extractions et/ou purification permettant ainsi d'obtenir un plus grand contrôle sur les propriétés mécaniques finales recherchées du support.

Dans cette catégorie et sans que ce soit limitatif, on peut utiliser les polyhydroxybutyrates (PHB), les polyhydroxyvalérates (PHV), les polyhydroxybutyratevalérates (PHBV) et tous leurs dérivés, l'acide hyaluronique
25 et ses dérivés et les soies d'araignée. Les soies d'araignée ne peuvent être obtenues que par des voies indirectes de synthèse ou de biosynthèse puisque l'élevage des arachnides et donc la récolte des soies est impossible.

Parmi les agents de renfort structurel biodégradables, on peut également citer par exemple des produits issus de la chimie, mais dont les
30 précurseurs sont issus de source végétale ou animale (biosourcés), par exemple ceux à base d'acide polylactique et ses dérivés.

Enfin rentre dans l'éventail des variantes, les mélanges d'agents pris dans deux ou plus des catégories précédemment citées.

Qui plus est, conformément à l'invention, le support papier
35 comprend un agent de collage oléophobe et hydrophobe.

Cet agent de collage oléophobe et hydrophobe est introduit de préférence sous forme d'une dispersion aqueuse à base de perfluoropolyéthers (PFPE), possédant dans leurs formules chimiques les fragments de base $-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-$ ou m et n sont des entiers.

5 Conformément à l'invention, les produits précédemment cités sont introduits dans les concentrations suivantes :

- Fibres de cellulose : supérieur ou égal à 70% et inférieur à 100%, de préférence supérieur ou égal à 85% et inférieur à 100%, de préférence encore compris entre 88% et 92%,

10

- Additifs, adjuvants et liants : supérieur à 0% et inférieur ou égal à 15%, de préférence compris entre 8% et 12%,

- Agent de renfort structurel biodégradable : supérieur à 0% et inférieur ou égal à 25%, de préférence supérieure à 0% et inférieure ou égale à 20%, de préférence encore supérieure à 0% et inférieure ou égale à 10%, ou

15 mieux compris entre plus de 0% et 5%,

- Agent de collage oléophobe et hydrophobe : supérieur à 0% et inférieur ou égal à 5%, de préférence compris entre plus de 0% et 2%.

Ces pourcentages sont donnés en masse sèche d'un produit donné, rapportée à la masse totale à l'état sec de l'échantillon considéré, dudit support

20 papier.

L'agent de collage oléophobe et hydrophobe est utilisé dans une concentration choisie pour ne pas inhiber ou stopper les processus microbiologiques de dégradation une fois le document de valeur mis au rebus et ayant intégré une filière de valorisation de type compostage. Ceci permet de

25 respecter des seuils édictés dans la norme EN 13432 pour les substances toxiques et dangereuses intégrant les emballages valorisables par biodégradation.

Un exemple de réalisation du procédé de fabrication du support papier va maintenant être décrit plus en détail.

Les fibres de cellulose sont mises en suspension dans l'eau. Les

30 agents de renfort structurel biodégradables peuvent être intégrés au mélange lors de cette étape. Le mélange est ensuite raffiné pour générer des éléments fibreux de petite taille qui permettront aux fibres de s'entrelacer plus facilement et à la feuille d'avoir une excellente résistance mécanique.

Dans un deuxième temps, les différents additifs, adjuvants et les

35 liants sont ajoutés à la suspension fibreuse. Les agents de renfort structurel ainsi

que les agents de collage oléophobe et hydrophobe contenant les groupements perfluoropolyéthers peuvent également être ajoutés à ce stade.

La suspension fibreuse est enfin épurée par gravité pour éliminer les impuretés, et par filtration pour éliminer les agglomérats de fibres qui
5 pourraient nuire à l'homogénéité de la feuille.

L'agent de collage oléophobe et hydrophobe peut être également intégré au support papier par trempage, imprégnation, surfaçage, pulvérisation, couchage à lame d'air, couchage rideau, couchage crayon, couchage par rouleaux gravés, préposés ou par transfert, type size press, film press.

10 Les agents de renforts structurels peuvent être également intégrés au support papier lors de cette étape.

La formation de la feuille constituant le support papier peut se faire par exemple avec une machine forme ronde, avec ou sans ajout d'une pré-couche sous pression (communément appelée dans l'industrie fiduciaire "short
15 former") ou une table plate simple ou bi jet.

Un filigrane, un fil de sécurité, des fibres de sécurité, des hilites, des planchettes, ou des marqueurs pourront être intégrés au support papier lors de sa formation.

Le support papier ainsi formé est imprimable et transformable par
20 tous les procédés d'impression et de transformation connus et notamment ceux utilisés dans le milieu fiduciaire (offset, sérigraphie, taille douce, dépose à chaud, flexographie, typographie...). Il est également possible de le vernir avant ou après impression (flexographie, sérigraphie, offset...).

Ceci permet de fabriquer un document de sécurité, à base d'une
25 feuille de ce support papier, par exemple un billet de banque.

Des travaux ont été menés pour observer les propriétés de haute durabilité de ce papier.

30 Propriétés de résistance aux salissures :

L'hydrophobie est caractérisée comme la résistance à la pénétration de l'eau et est donc mesurée à l'aide du test Cobb (60 s). Il s'agit de la quantité d'eau absorbée par le support en g/m² grâce à un gabarit d'imprégnation cylindrique, durant un laps de temps de 60 secondes. Il s'agit
35 d'un test par ailleurs fréquent dans le domaine papetier pour caractériser l'absorption du papier.

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

10 L'oléophobie est mesurée grâce à un test d'exposition aux corps gras. La méthode utilisée, dénommée « Kit Test », met en œuvre un mélange d'huile de ricin (corps gras) et de solvants à haut point d'ébullition, à savoir le toluène (solvant aromatique) et le n-heptane (solvant aliphatique).

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

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

Il y a 12 compositions et il est admis qu'une note supérieure ou égale à 5 confère déjà une barrière satisfaisante aux graisses. L'évaluation se fait visuellement. Les résultats sont fortement dépendants de l'état de surface du support.

25 Les résultats obtenus d'une part avec un support papier sans couche d'agent de collage oléophobe et hydrophobe et d'autre part avec un support papier vélin 100% coton recouvert d'une couche constituée d'un agent de collage oléophobe et hydrophobe à base d'un composé organique contenant des groupements PFPE (ici une microdispersion aqueuse d'un polymère anionique
30 fluoré basé sur un squelette perfluoropolyéther, connue sous la marque Fluorolink® P56 de Solvay Solexis), à 1% dans l'eau sont donnés dans le tableau 1 ci-dessous.

Le couchage a été réalisé par tige filetée sur du papier sec déjà formé : la solution aqueuse est déposée le long de la tige puis celle-ci est
35 déplacée sur la feuille pour répartir la solution de manière homogène. La tige filetée utilisée dépose une couche d'agent de collage oléophobe et hydrophobe

de 12µm d'épaisseur. L'épaisseur réelle de matière obtenue est bien plus faible puisque l'eau s'évapore lors du séchage. Le grammage sec ainsi déposé est d'environ 2 g/m².

5

	Rugosité (mL/min)	Perméabilité (ml/min)	Cobb (g/m²)	Kit test	Fritsch (ΔL)
Papier seul	295	27,0	138,6	0	- 44,23
Papier couché avec 1% d'agent de collage oléphobe et hydrophobe	823	26,92	62,1	7	- 34,74

On constate donc pour le papier conforme à l'invention que :

- le couchage augmente par plus de deux la résistance à l'eau. Le grammage d'eau absorbée passe de 138,6 g/m² à 62,1 g/m²,
- la résistance à l'huile est nettement améliorée avec une note obtenue de 7 au kit test,
- la résistance à la salissure est également meilleure avec une perte de luminance plus faible de 10 points après le test Fritsch.

Le produit conforme à l'invention présente donc bien une résistance améliorée à la salissure.

15

L'adhésion des encres sur ce support papier a été évaluée sur deux types d'impression caractéristiques de la fabrication des billets de banque : l'offset et la taille douce, après impression de motifs témoins selon ces procédés et appréciation de la tenue grâce à deux tests de laboratoire.

20

Le premier test appelé "test Prüfbau" permet de quantifier la résistance à l'abrasion. Un échantillon de papier blanc est scotché sur une mousse elle même fixée sur un poids de 625g. Ce dernier est posé sur le billet à tester, fabriqué sur un support papier conforme à l'invention, et est déplacé de façon à faire 100 allers retours sur le billet. La différence de luminance (ΔL*) et de couleur (ΔE) entre le papier blanc avant et après friction contre le billet est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre.

25

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 2 ci-dessous.

	Impression offset	Impression Taille douce
--	-------------------	-------------------------

	Papier non couché	Papier couché avec 1% d'agent de collage	Papier non couché	Papier couché avec 1% d'agent de collage
Moyenne ΔL^*	0,80	0,67	-2,05	-1,83
<i>Ecart type</i>	0,16	0,11	0,55	0,23
Moyenne ΔE	1,41	1,34	3,52	3,14
<i>Ecart type</i>	0,20	0,17	0,71	0,34

L'adhésion d'encre est aussi bonne sur le papier couché que sur la référence non couché avec des pertes de luminance et de couleur très proches sur les deux papiers.

- 5 Le second test appelé « test de froissement » ou « crumpling » évalue la résistance au froissement du support papier à l'état sec et humide. Pour le crumpling humide, l'échantillon a été placé dans l'eau pendant 15 minutes avant de réaliser le froissement. Le froissement a été réalisé 8 fois sur l'échantillon sec et 4 fois sur l'échantillon humide à l'aide d'un appareil
- 10 permettant le froissage commercialisé par la société IGT Testing Systems, couramment utilisé dans le domaine fiduciaire.

Le résultat est visuel et les dommages sont évalués avec une note de 0 à 4 : avec les significations suivantes : 0 = disparition des éléments, 1 = plus 50% de changement, 2 = moins de 50% de changement, 3 = léger changement, 4 =

15 aucun changement.

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau 3 ci-dessous.

	Impression Offset		Impression Taille Douce	
	Papier non couché - (limite acceptable)	Papier couché avec 1% d'agent de collage - (limite acceptable)	Papier non couché - (limite acceptable)	Papier couché avec 1% d'agent de collage - (limite acceptable)
x8 sec	3 (3)	3 (3)	3 (2)	3 (2)
x4 humide	3 (3)	3 (3)	3 (2)	2 (2)

Les résultats sont identiques sur les deux papiers après un

20 crumpling x8 sec sur les deux types d'impression.

Après le crumpling x4 humide, le départ d'encre est conforme à la limite acceptable (chiffres entre parenthèses) pour le papier traité avec l'agent de collage hydrophobe et oléophobe.

Des résultats préliminaires significatifs ont été obtenus en observant le comportement d'un papier traité par des microfibrilles de cellulose (MFC).

La propriété mécanique évaluée est la résistance à la déchirure mesurée en mN. Le couchage a été réalisé par tige filetée sur du papier sec déjà formé. Dès 2,5g/m² de MFC déposées, on augmente de presque 50% la force nécessaire pour déchirer le papier couché passant respectivement d'environ 800 mN à 1200 mN dans le sens marche (i.e. c'est-à-dire déchirure perpendiculaire à l'alignement moyen des fibres) et d'environ 600 mN à 900 mN respectivement dans le sens travers (i.e. c'est-à-dire déchirure parallèle à l'alignement moyen des fibres). Avec l'augmentation de couches successives, on a toujours une légère augmentation de la résistance à la déchirure mais elle tend vers un plateau. Les couches de MFC forment ainsi un réseau fibreux totalement compatible avec l'ensemble du réseau de fibres de cellulose existant formant de la sorte une sorte de composite beaucoup plus difficile à déchirer que le papier standard seul.

D'autres résultats ont été obtenus à base de cellulose régénérée et notamment avec des fibres connues sous la dénomination commerciale Lyocell. Ainsi, de telles fibres de cellulose régénérée d'une longueur moyenne de 2 mm et de masse linéique 1,7 dtex (c'est-à-dire décitex, le décitex représentant le poids en grammes d'une fibre de 10.000 mètres de long) ont été ajoutées à une pâte à papier 100% coton en formation. Des formettes ont été réalisées sans additif et adjuvant dans les mêmes conditions et les propriétés mécaniques suivantes ont été comparées :

25

Propriétés mécaniques	Papier de référence 100% coton	Papier coton avec 5% de fibres Lyocell	Papier coton avec 10% de fibres Lyocell
Résistance à la traction (N)	58.5	62	66
Longueur à la rupture (m)	3732	4478	4529
Double Pli (nombre)	250	2000	2410

Par rapport au papier de référence 100% coton, c'est-à-dire sans les fibres de cellulose régénérées Lyocell, il apparaît que cet ajout de matière

spécifique à 5% puis 10% a un effet tout à fait bénéfique sur les propriétés mécaniques étudiées. Ainsi la résistance à la traction augmente de 6% puis de 13% quand les fibres Lyocell sont ajoutées à 5% respectivement à 10%. Concernant la longueur à la rupture, un gain de 20% puis de 21% est observé
5 quand les fibres Lyocell sont ajoutées à 5% respectivement à 10%. Enfin le nombre de double pli est multiplié par 8 et par presque 10 quand les fibres Lyocell sont ajoutées à 5% respectivement à 10%.

Dans les deux exemples évoqués ci-dessus, l'agent de renfort structurel demeure donc intrinsèquement de la cellulose et uniquement cela, ce
10 qui ne s'oppose donc en rien aux processus microbiologiques de dégradation qui prennent place en fin de vie des produits quand la voie de la biodégradation est choisie.

Propriétés de biodégradabilité :

15 Concernant la biodégradabilité le compostage de broyats de billets de banque en andains sur une plateforme agréée a permis de mettre en évidence que ceux réalisés avec du papier conforme à l'invention n'entravait en rien les processus microbiologiques de dégradation en œuvre et que les analyses de résidus se conformaient à la norme EN 13432 vis-à-vis des concentrations seuils
20 en métaux lourds et autres substances toxiques.

REVENDICATIONS

1. Support papier à haute durabilité et biodégradable pour l'impression d'un document de sécurité, notamment un billet de banque, comprenant des fibres de cellulose, selon une concentration supérieure ou égale à 70% et inférieure à 100% en masse à l'état sec par rapport à la masse totale dudit support papier à l'état sec, des additifs et adjuvants, au moins un liant, caractérisé en ce qu'il comprend :
 - un agent de collage oléophobe et hydrophobe à base d'un composé organique contenant des groupements perfluoropolyéthers (PFPE), selon une concentration supérieure à 0% et inférieure ou égale à 5% en masse à l'état sec par rapport à la masse totale du support papier à l'état sec,
 - au moins un agent de renfort structurel biodégradable, choisi parmi ceux issus d'une source végétale ou animale, ceux synthétisés par génie biotechnologique ou par génie génétique puis biotechnologique et ceux qui sont biosourcés puis transformés chimiquement.
2. Support papier selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en fibres de cellulose est supérieure ou égale à 85% et inférieure à 100% en masse à l'état sec par rapport à la masse totale dudit support papier à l'état sec.
3. Support papier selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les additifs et adjuvants et liants sont présents selon une concentration supérieure à 0% et inférieure ou égale à 15% en masse à l'état sec par rapport à la masse totale dudit support papier à l'état sec.
4. Support papier selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les agent(s) de renfort structurel biodégradable est (sont) présent(s) selon une concentration supérieure à 0% et inférieure ou égale à 25%, de préférence selon une concentration supérieure à 0% et inférieure ou égale à 20% et de préférence encore selon une concentration supérieure à 0% et inférieure ou égale à 10% en masse à l'état sec par rapport à la masse totale dudit support papier à l'état sec.

5. Support papier selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent de renfort structurel biodégradable est issu d'une source végétale et est à base de cellulose régénérée.
6. Support papier selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'agent de renfort structurel biodégradable est une fibre de cellulose brute ayant subi une étape de dissolution dans la N-oxyde N-méthylmorpholine, puis ayant été régénérée.
7. Support papier selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent de renfort structurel biodégradable est issu d'une source végétale et est à base de cellulose hyperdivisée, telle que des microfibrilles de cellulose (MFC) ou des nanocristaux de cellulose (NCC).
8. Support papier selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent de renfort structurel biodégradable est issu d'une source végétale autre que la cellulose et est à base de polysaccharides et/ou de protéines et/ou de leurs combinaisons.
9. Support papier selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent de renfort structurel biodégradable est choisi parmi les broyats d'algues macroscopiques, telles que les laminaires et les broyats d'algues microscopiques, telles que les chlorelles et les spirulines.
10. Support papier selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'agent de renfort structurel biodégradable est choisi parmi les phycocolloïdes et leurs dérivés.
11. Support papier selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent de renfort structurel biodégradable est issu d'une source animale et est à base de polysaccharides et/ou de protéines et/ou de leurs combinaisons.
12. Support selon la revendication 11, caractérisé en ce que le renfort structurel biodégradable est un produit à base de kératine, tel que la laine ou les plumes de volaille.
13. Support papier selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent de renfort structurel biodégradable est issu de la voie des biotechnologies ou du génie génétique puis biotechnologique et est à base de polyhydroxyalcanoates et/ou de polysaccharides et/ou de protéines et/ou de leurs combinaisons.
14. Support papier selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'agent de renfort structurel biodégradable est choisi parmi les polyhydroxybutyrates,

les polyhydroxyvalérates, les polyhydroxybutyratevalérates et leurs dérivés, l'acide hyaluronique et ses dérivés et les soies d'araignée.

- 15 **15.** Support papier selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent de renfort structurel biodégradable est à base d'acide polylactique et de ses dérivés.
- 16.** Support papier selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les groupements perfluoropolyéthers possèdent dans leurs formules chimiques les fragments de base $-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-$ où m et n sont des entiers.
- 10 **17.** Document de sécurité, caractérisé en ce qu'il comprend un support papier selon l'une des revendications précédentes.
- 18.** Document de sécurité selon la revendication précédente, caractérisé en ce que ledit document est un billet de banque.
- 19.** Procédé de fabrication d'un support papier selon l'une des revendications 1 à 15 **16**, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :
 - a) mise en suspension dans l'eau des fibres de cellulose,
 - b) raffinage du mélange,
 - c) ajout des additifs, adjuvants et liant,
 - d) épuration et filtration de la suspension fibreuse,
 - 20 - e) mise en forme du support papier,
 - f) pressage,
 - g) pré-séchage,
 - h) enduction de surface du support papier
 - i) post séchage,
 - 25 et en ce qu'il comprend des étapes d'ajout des agents de renfort structurel biodégradables et d'ajout des agents de collage oléophobes et hydrophobes, l'étape d'ajout des agents de renfort structurel biodégradables étant réalisée entre les étapes a) et b) ou pendant l'étape h), l'étape d'ajout des agents de collage oléophobes et hydrophobes étant réalisée entre les étapes c) et 30 d) ou pendant l'étape h).