

(19)



(11)

EP 2 148 954 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
23.10.2013 Bulletin 2013/43

(51) Int Cl.:
D21H 17/42 (2006.01) **D21H 17/43** (2006.01)
D21H 17/44 (2006.01) **D21H 21/20** (2006.01)
D21H 21/40 (2006.01) **D21H 21/18** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **08805868.0**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2008/050924

(22) Date de dépôt: **28.05.2008**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2008/152299 (18.12.2008 Gazette 2008/51)

(54) **FEUILLE DE SECURITE RESISTANTE AU FROISSEMENT, SON PROCEDE DE FABRICATION ET UN DOCUMENT DE SECURITE LA COMPRENANT**

KNICKBESTÄNDIGES SICHERHEITSBLATT, HERSTELLUNGSVERFAHREN DAFÜR UND SICHERHEITSDOKUMENT DAMIT

CREASE-RESISTANT SECURITY SHEET, MANUFACTURING PROCESS THEREOF AND SECURITY DOCUMENT COMPRISING SAME

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

(72) Inventeur: **ROSSET, Henri**
F-38730 Le Pin (FR)

(30) Priorité: **31.05.2007 FR 0755382**

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

(43) Date de publication de la demande:
03.02.2010 Bulletin 2010/05

(56) Documents cités:
EP-A- 1 469 125 WO-A-02/46529
WO-A-91/12372 US-A- 4 189 345
US-A- 5 660 919 US-A1- 2003 105 190

(73) Titulaire: **ARJOWIGGINS SECURITY**
92100 Boulogne Billancourt (FR)

EP 2 148 954 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] L'invention concerne une feuille de sécurité résistante au froissement, son procédé de fabrication et un document de sécurité comprenant cette feuille.

[0002] Actuellement, de nombreux documents de sécurité, tels que des billets de banque ou des documents d'identité, comprennent des supports en papier. Un inconvénient des supports en papiers utilisés est qu'ils résistent mal au froissement. Ainsi, les zones froissées présentent des plis profonds, irréversibles, qui résistent mal à la salissure, de sorte que ces zones froissées sont affaiblies et donnent souvent lieu à des déchirures. Ceci est particulièrement désavantageux dans le cas de documents qui, lors de leur manipulation, sont fréquemment pliés ou froissés, comme par exemple des billets de banque, la présence de plis les fragilisant et réduisant leur durée de vie, et rendant leur traitement automatisé malaisé, par exemple lors des vérifications d'authenticité ou d'usure sur machine de tri.

[0003] Le but de la présente invention est donc de fournir une feuille de sécurité qui présente une bonne résistance au froissement.

[0004] La Demanderesse a trouvé que ce but était atteint en fournissant une feuille de sécurité résistante au froissement comprenant des fibres, un polymère anionique en une proportion comprise entre 5 et 45 % en poids sec par rapport au poids total des fibres en sec et présentant une température de transition vitreuse supérieure à - 40 °C et un agent de floculation cationique principal en une quantité comprise entre 1 et 5 % en poids sec par rapport au poids total des fibres en sec.

[0005] Dans la présente demande l'expression « poids total des fibres » doit être comprise comme signifiant « poids total des fibres en sec », sauf indication contraire.

[0006] Par « polymère anionique » on entend ici un polymère présentant des groupements anioniques. Ce polymère a été utilisé sous forme d'une dispersion ou d'un émulsion en milieu aqueux stabilisée, appelée aussi latex. Les polymères en dispersion aqueuse sont couramment utilisés et connus de l'homme du métier de l'industrie papetière.

[0007] Afin d'évaluer la résistance au froissement de la feuille de sécurité, on a effectué des mesures de la porosité Bendtsen avant et après froissement. En effet, l'opération de froissement provoque, du fait des plis formés, une altération plus ou moins prononcée de la surface du papier, conduisant à une augmentation de sa porosité et donc de sa fragilité. En comparant la valeur de la porosité du papier avant et après froissement on peut donc évaluer la résistance au froissement de ce dernier. Moins l'augmentation de la porosité entre la feuille initiale et la feuille froissée est marquée, moins le papier est résistant au froissement. Le but est donc d'obtenir des valeurs de porosité après froissement les plus basses possibles.

[0008] Selon un mode de réalisation de l'invention, ladite feuille comprend en outre un agent de floculation cationique secondaire en une quantité comprise entre 0,001 et 0,006 % en poids sec par rapport au poids total des fibres. Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux lorsque la proportion du polymère anionique est élevée, en particulier lorsqu'elle dépasse 20 % en poids sec par rapport au poids total des fibres, car la présence de l'agent de floculation cationique secondaire permet de parfaire la floculation du polymère anionique.

[0009] La Demanderesse a trouvé que la présence d'un polymère anionique et d'agent(s) de floculation dans la composition de la feuille selon l'invention permettait d'améliorer de façon significative la résistance au froissement de ladite feuille. Ainsi, la feuille selon l'invention peut présenter une porosité après froissement proche de celle d'une feuille non froissée, c'est à dire que les plis occasionnés par le froissement n'affaiblissent pratiquement pas le papier. Cette caractéristique permet à la feuille de sécurité selon l'invention d'avoir une durée de circulation très élevée.

[0010] La feuille selon l'invention présente également une résistance au double-pli très élevée.

[0011] De plus, la feuille selon l'invention présente une résistance à la déchirure équivalente ou supérieure à celle d'une feuille similaire dépourvue de polymère anionique.

[0012] Au cours des expériences qu'elle a menées, la Demanderesse a trouvé que seules les feuilles comportant des polymères anioniques d'une température de transition vitreuse supérieure à - 40 °C présentaient d'excellentes caractéristiques de résistance au froissement. En effet, la Demanderesse a trouvé que les polymères anioniques d'une température de transition vitreuse inférieure à - 40 °C sont trop « mous » pour une application à une feuille de sécurité, et conduisent à des feuilles présentant des propriétés mécaniques, telles que la résistance à la traction, la résistance à la déchirure ou la résistance à l'éclatement à l'état sec et à l'état humide, détériorées.

[0013] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ledit polymère anionique présent dans la composition de la feuille présente une température de transition vitreuse comprise entre - 30 °C et 10 °C.

[0014] On entend par « température de transition vitreuse », la température au-dessous de laquelle le polymère est rigide. Lorsque la température augmente, le polymère passe par un état de transition qui permet aux chaînes macromoléculaires de glisser les unes par rapport aux autres et le polymère se ramollit.

[0015] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la proportion dudit polymère anionique dans la composition de la feuille est comprise entre 10 et 30 % en poids sec par rapport au poids total des fibres.

[0016] Selon un mode de réalisation de l'invention, les fibres entrant dans la composition de la feuille comprennent des fibres cellulosiques, en particulier des fibres de coton.

[0017] En particulier, lesdites fibres cellulosiques sont présentes en une proportion supérieure à 60 % en poids sec par rapport au poids sec total de la composition de la feuille.

[0018] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, lesdites fibres cellulosiques représentent au moins 70 % en poids sec de la quantité totale de fibres.

[0019] En particulier, lesdites fibres cellulosiques sont des fibres de coton et représentent au moins 70 % en poids sec de la quantité totale de fibres.

[0020] De préférence, selon un autre mode de réalisation de l'invention, les fibres entrant dans la composition de la feuille peuvent comprendre des fibres synthétiques. Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux, car il permet d'améliorer encore les propriétés de résistance à la déchirure de la feuille selon l'invention. En effet, au cours de ses recherches, la Demanderesse a trouvé que, de façon surprenante, l'utilisation de fibres synthétiques, généralement utilisées afin de renforcer le papier, présentait un effet synergique avec l'utilisation du polymère anionique. En effet, la Demanderesse a mesuré que les feuilles contenant des fibres synthétiques, tout en conservant une résistance au froissement élevée, présentaient de plus une résistance à la déchirure particulièrement élevée. La résistance à la déchirure des feuilles selon ce mode de réalisation particulier de l'invention est supérieure à la résistance à la déchirure des feuilles selon l'invention dépourvues de fibres synthétiques ainsi qu'à la résistance à la déchirure de feuilles comprenant des fibres synthétiques mais pas de polymère anionique.

[0021] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les fibres synthétiques sont en une proportion comprise entre 5 et 30 % en poids sec par rapport au poids total des fibres.

[0022] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la feuille comprend des fibres de coton en une proportion d'au moins 70 % en poids sec par rapport au poids total des fibres et des fibres synthétiques en une proportion comprise entre 10 et 30 % en poids sec par rapport au poids total des fibres, la somme totale des fibres de coton et des fibres synthétiques étant égale à 100.

[0023] En particulier, les feuilles de sécurité selon l'invention comprenant des fibres synthétiques présentent une résistance à la déchirure supérieure à 1300 mN.

[0024] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, lesdites fibres synthétiques sont choisies parmi des fibres de polyamide et/ou les fibres de polyester. Il peut s'agir, par exemple de fibres de polyamide 6-6 ou de fibres de polyester commercialisées par la société Kuraray sous le nom commercial EP133.

[0025] Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère anionique présent dans la feuille de sécurité comprend un polymère présentant des fonctions carboxyles. En particulier ledit polymère est un copolymère de styrène-butadiène carboxylé. De tels copolymères sont disponibles, par exemple, auprès de la société Dow Chemical Company avec différentes températures de transition vitreuse.

[0026] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'agent de floculation cationique principal est une résine cationique. En particulier, cette résine est une résine polyamide-amine-épichloridrine, dite résine PAAE.

[0027] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'agent de floculation cationique principal est choisi parmi les polyacrylamides, les polyéthylèneimines, les polyvinylamines et leurs mélanges.

[0028] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'agent de floculation cationique secondaire est choisi parmi les polyacrylamides, les polyéthylèneimines, les polyvinylamines et leurs mélanges.

[0029] Selon un mode de réalisation de l'invention, la feuille de sécurité comprend au moins un élément de sécurité.

[0030] En particulier, ledit élément de sécurité est choisi parmi les dispositifs optiquement variables (OVD), notamment les éléments à effet interférentiel, en particulier les éléments iridescents, les hologrammes, les fils de sécurité, les filigranes, les planchettes, les pigments ou fibres luminescents et/ou magnétiques et/ou iridescents et/ou métalliques, et leurs combinaisons.

[0031] De plus, la feuille selon l'invention peut comporter un dispositif RFID (dispositif d'identification radio fréquence).

[0032] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la feuille de sécurité comprend au moins une zone dépourvue de fibres au moins partiellement, zone également appelée « fenêtre ».

[0033] Selon un autre mode de réalisation, la feuille de sécurité selon l'invention comprend un fil ou une bande de sécurité incorporé(e) dans ladite feuille, et apparaissant dans au moins une fenêtre.

[0034] Selon un mode de réalisation de l'invention, la feuille de sécurité comprend des charges minérales en une quantité de 1 à 10 % en poids sec par rapport au poids total des fibres. En particulier, lesdites charges minérales sont présentes dans une proportion comprise entre 1 et 5 % en poids sec par rapport au poids total des fibres. Ces charges sont choisies, par exemple parmi le carbonate de calcium, le kaolin le dioxyde de titane ou leurs mélanges.

[0035] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la feuille de sécurité peut comprendre en outre une couche de surfaçage externe. Ces couches de surfaçage, revêtues sur au moins une face d'une feuille, sont bien connues de l'homme du métier et permettent, par exemple pour une couche à base d'un alcool polyvinylique d'améliorer les propriétés de résistance au double pli et à la traction de la feuille. Selon un autre exemple, la feuille de sécurité selon l'invention peut comprendre une couche de surfaçage destinée à renforcer ses propriétés de durabilité, telle que par exemple une couche dont la composition est décrite dans la demande EP 1 319 104 et qui comprend un liant élastomère transparent ou translucide, tel qu'un polyuréthane, et une silice colloïdale.

EP 2 148 954 B1

[0036] L'invention concerne également un procédé de fabrication de la feuille de sécurité décrite ci-dessus.

[0037] Selon l'invention, le procédé de fabrication comprend les étapes consistant à former ladite feuille par voie humide à partir d'une suspension aqueuse comprenant :

- 5 - des fibres,
- une dispersion aqueuse stabilisée (latex) d'un polymère anionique en une proportion comprise entre 5 et 45 % en poids sec par rapport au poids total des fibres et présentant une température de transition vitreuse supérieure à -40 °C,
- 10 - un agent floculant cationique principal en une quantité comprise entre 1 et 5 % en poids sec par rapport au poids total des fibres,

puis à essorer et sécher ladite feuille.

[0038] Selon un mode de réalisation de l'invention, ladite suspension aqueuse comprend en outre un agent de floculation cationique secondaire en une quantité comprise entre 0,001 et 0.006 % en poids sec par rapport au poids total des fibres.

[0039] Le procédé de l'invention permet, grâce à l'utilisation d'un polymère anionique et d'agent(s) de floculation, de faire précipiter ledit polymère anionique sur les fibres et d'obtenir une feuille de sécurité présentant des propriétés de résistance au froissement particulièrement élevées.

[0040] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ladite suspension aqueuse est obtenue à partir d'un mélange de fibres et dudit agent floculant cationique principal, auquel on ajoute ledit polymère anionique et ledit agent de floculation cationique secondaire avant de procéder à la formation de ladite feuille. Ce mode de réalisation présente l'avantage de pouvoir être appliqué à des suspensions aqueuses de fibres « standard » utilisées pour la fabrication des feuilles de sécurité car elles comprennent des agents de résistance à l'état humide qui peuvent également être utilisés comme agents de floculation principaux dans le cadre de la présente invention.

[0041] Selon un cas particulier du procédé, on ajoute ledit polymère anionique avant ledit agent de floculation secondaire.

[0042] Selon un mode de réalisation de l'invention, ledit polymère anionique présente une température de transition vitreuse comprise entre -30 °C et 10 °C.

[0043] Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé de fabrication de la feuille de sécurité comprend une étape dans laquelle au moins une face de ladite feuille, après égouttage de ladite suspension est revêtue d'une couche de surfaçage. Cette couche de surfaçage peut permettre, par exemple d'améliorer les propriétés de résistance au pliage et/ou à la traction ou bien encore les propriétés de durabilité de ladite feuille, comme décrit ci-dessus.

[0044] L'invention concerne également un document de sécurité comprenant la feuille de sécurité décrite ou telle qu'obtenue par le procédé décrit ci-dessus.

[0045] En particulier, l'invention concerne un billet de banque.

[0046] L'invention va maintenant être décrite plus en détails à l'aide des exemples non limitatifs et exemples comparatifs suivants.

[0047] La Demanderesse a réalisé trois séries d'essais : les séries 1 et 2 portant sur des feuilles non surfacées et la série 3 portant sur des feuilles revêtues d'une couche de surfaçage, comme le sont généralement les feuilles comprises dans les documents de sécurité tels que les billets de banque.

[0048] Des mesures de porosité avant puis après froissement, de résistance au double-pli et de résistance à la déchirure ont été réalisées sur les feuilles ainsi obtenues.

Série 1

45

Exemple comparatif 1

[0049] On réalise une feuille de sécurité, dont la composition correspond à la composition de base d'un grand nombre de billets de banque actuellement en circulation.

[0050] Pour ce faire, on forme ladite feuille par voie humide, sur une machine à papier de forme ronde, à partir d'une suspension aqueuse comprenant des fibres uniquement de coton et un agent de résistance à l'état humide (ici une résine PAAE) en une proportion de 2,1 % en poids sec par rapport au poids des fibres.

[0051] La feuille obtenue présente un grammage de 85,2 g/m², et une épaisseur de 142 µm.

Exemple 2

55

[0052] On réalise, sur une machine à papier de forme ronde, une feuille selon l'invention, comprenant des fibres uniquement de coton, un copolymère de styrène-butadiène carboxylé d'une température de transition vitreuse de -25

EP 2 148 954 B1

°C en une proportion de 11 % en poids sec par rapport au poids des fibres et un agent de floculation principal sous la forme d'une résine PAAE en une proportion de 2,3 % en poids sec par rapport au poids total des fibres. La résine PAAE a également un rôle d'agent de résistance à l'état humide, comme dans l'exemple comparatif 1.

[0053] La feuille obtenue présente un grammage de 87,6 g/m² et une épaisseur de 124 µm.

Exemple 3

[0054] On réalise une feuille de papier selon l'invention en reprenant la composition de l'exemple 2 et en y ajoutant un polyacrylamide comme agent de floculation secondaire en une proportion de 0,001 % par rapport au poids total des fibres.

[0055] La feuille obtenue présente un grammage de 86,9 g/m² et une épaisseur de 125 µm.

Exemple 4

[0056] On réalise une feuille de papier selon l'invention, comprenant les mêmes constituants que dans l'exemple 3, le polymère anionique étant présent en une proportion de 25 % en poids sec par rapport au poids des fibres, l'agent de floculation principal en une proportion de 2,6 % en poids sec par rapport au poids total des fibres et l'agent de floculation cationique secondaire dans une proportion de 0,004 % en poids sec par rapport au poids total des fibres.

[0057] La feuille obtenue présente un grammage de 86,5 g/m² et une épaisseur de 121 µm.

Série 2

Exemple comparatif 5

[0058] On réalise une feuille de sécurité, dont la composition correspond à la composition de base d'un grand nombre de billets de banque actuellement en circulation.

[0059] Pour ce faire, on forme ladite feuille par voie humide, sur une formette de laboratoire, à partir d'une suspension aqueuse de fibres uniquement de coton comprenant un agent de résistance à l'état humide (ici une résine PAAE) en une proportion de 2,5 % en poids sec par rapport au poids total des fibres.

[0060] La feuille obtenue présente un grammage de 80,5 g/m², et une épaisseur de 137 µm.

Exemple 6

[0061] On réalise, sur une formette de laboratoire, une feuille de papier selon l'invention, comprenant des fibres uniquement de coton, un copolymère de styrène-butadiène carboxylé présentant une température de transition vitreuse de 5 °C en une quantité de 25 % en poids sec par rapport au poids total des fibres, une résine PAAE comme agent de floculation principal (ayant également un rôle d'agent de résistance à l'état humide) en une proportion de 3,1 % en poids sec par rapport au poids total de fibres et un polyacrylamide comme agent de floculation secondaire en une proportion de 0,003 % en poids sec, par rapport au poids total des fibres.

[0062] La feuille obtenue présente un grammage de 82,7 g/m², et une épaisseur de 132 µm.

Exemple 7

[0063] On réalise, sur une formette de laboratoire, une feuille de papier selon l'invention, comprenant des fibres uniquement de coton, un copolymère de styrène-butadiène carboxylé présentant une température de transition vitreuse de 5 °C en une quantité de 11 % en poids sec par rapport au poids total des fibres, une résine PAAE comme agent de floculation principal (ayant également un rôle d'agent de résistance à l'état humide) en une proportion de 2,8 % en poids sec par rapport au poids total de fibres et un polyacrylamide comme agent de floculation secondaire en une proportion de 0,002 % en poids sec, par rapport au poids total des fibres.

[0064] La feuille obtenue présente un grammage de 83,4 g/m² et une épaisseur de 136 µm.

Série 3

Exemple comparatif 8

[0065] On forme une feuille par voie humide, sur une machine à papier de forme ronde, à partir d'une suspension aqueuse de fibres uniquement de coton comprenant un agent de résistance à l'état humide (résine PAAE) en une proportion de 2,1 % en poids sec par rapport au poids total des fibres. Après formation, la feuille de papier obtenue est

EP 2 148 954 B1

enduite d'une couche de surfaçage, destinée à améliorer la durabilité de la feuille, comprenant un liant polyuréthane et une silice colloïdale, comme décrit dans la demande EP 1 319 104.

[0066] La feuille obtenue présente un grammage de 85,8 g/m², et une épaisseur de 97 µm.

5 Exemple comparatif 9

[0067] On réalise une feuille de sécurité comprenant les mêmes constituants que dans l'exemple comparatif 8, mais dont une partie des fibres de coton ont été remplacées par des fibres en polyamide de sorte que la proportion de fibres de coton est de 85 % en poids sec et la proportion de fibres polyamide est de 15 % en poids sec par rapport au poids total des fibres en sec.

10 Exemple 10

[0068] On forme, sur une machine à papier de forme ronde, une feuille de papier selon l'invention, comprenant des fibres uniquement de coton, un copolymère de styrène-butadiène carboxylé présentant une température de transition vitreuse de -26 °C en une proportion de 11 % en poids sec par rapport au poids total des fibres en sec et une résine PAAE comme agent de floculation principal (ayant également un rôle d'agent de résistance à l'état humide) en une proportion de 2,3 % en poids sec par rapport au poids total de fibres en sec.

[0069] La feuille obtenue présente un grammage de 92,8 g/m² et une épaisseur de 103 µm.

20 Exemple 11

[0070] On forme, sur une machine à papier de forme ronde, une feuille de papier selon l'invention, comprenant des fibres uniquement de coton, un copolymère de styrène-butadiène carboxylé présentant une température de transition vitreuse de -26 °C en une quantité de 11 % en poids sec par rapport au poids total des fibres, une résine PAAE comme agent de floculation principal en une proportion de 2,1 % en poids sec par rapport au poids total de fibres en sec et un polyacrylamide comme agent de floculation secondaire en une proportion de 0,001 % en poids sec par rapport au poids total des fibres en sec.

[0071] La feuille obtenue présente un grammage de 86,9 g/m² et une épaisseur de 100 µm.

30 Exemple 12

[0072] On forme, sur une machine à papier de forme ronde, une feuille de papier selon l'invention, comprenant des fibres uniquement de coton, un copolymère de styrène-butadiène carboxylé présentant une température de transition vitreuse de -26 °C en une quantité de 25 % en poids sec par rapport au poids total des fibres en sec, une résine PAAE comme agent de floculation principal (ayant également un rôle d'agent de résistance à l'état humide) en une quantité de 2,6 % en poids sec par rapport au poids total de fibres en sec et un polyacrylamide comme agent de floculation secondaire en une proportion de 0,004 % en poids sec par rapport au poids total des fibres en sec.

[0073] La feuille obtenue présente un grammage de 82,9 g/m² et une épaisseur de 95 µm.

40 Exemple 13

[0074] On forme, sur une machine à papier de forme ronde, une feuille de papier selon l'invention en reprenant la composition de l'exemple 12, mais en remplaçant une partie des fibres de coton par des fibres polyamides de sorte que la proportion en fibres polyamide est de 15 % en poids par rapport au poids total des fibres en sec.

[0075] La feuille obtenue présente un grammage de 85,4 g/m² et une épaisseur de 108 µm.

Tests et Résultats

[0076] Les mesures de porosité avant et après froissement (8 froissements à chaque essai) sont effectuées selon la norme NF Q03-076. Les froissements sont effectués par un appareil de la marque IGT « NBS Crumpling Device ».

[0077] Les mesures de résistance au double-pli sont effectuées selon la norme ISO 5626.

[0078] Les mesures de résistance à la déchirure sont effectuées selon la norme EN 21974.

[0079] Afin d'évaluer la résistance à l'état humide, on a mesuré la résistance à l'éclatement selon la norme ISO NF Q03-053, sur les feuilles humides et sèches. On a ensuite obtenu la valeur de la résistance à l'état humide (REH) selon la formule suivante :

EP 2 148 954 B1

$$REH = \frac{\text{Résistance à l'éclatement à l'état humide}}{\text{Résistance à l'éclatement à l'état sec}} \times 100$$

5

Tableau 1

10

15

Essai	Exemple comparatif	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4
Porosité avant froissement (cm ³ /min)	22	26	24	27
Porosité après froissement (cm ³ /min)	206	147	145	89
Amélioration %	référence	- 28,7 %	- 29,7 %	- 56,84 %
Résistance à l'état humide (%)	48,6	50,3	52	52,5
Résistance au double pli (nombre de plis)	2620	3061	3304	4012
Amélioration %	référence	+16,8 %	+ 26,1 %	+ 53,1 %

20

Tableau 2

25

Essai	Exemple comparatif 5	Exemple 6	Exemple 7
Porosité avant froissement (cm ³ /min)	131	101	117
Porosité après froissement (cm ³ /min)	1043	545	855
Amélioration	référence	- 47,8 %	-18,1 %
Résistance au double pli (nombre de plis)	666	1479	1248
Amélioration	référence	+122,1 %	+87,4 %

30

Tableau 3

35

40

45

50

55

Essai	Exemple comparatif 8	Exemple comparatif 9	Exemple 10	Exemple 11	Exemple 12	Exemple 13
Porosité avant froissement (cm ³ /min)	0	0	0	0	0	0
Porosité après froissement (cm ³ /min)	103	-	41	24	15	12
Amélioration	référence	-	- 61,2 %	-77 %	-85 %	-88 %
Résistance à l'état humide (%)	54,5	-	57,7	60,0	61,2	63,9
Résistance au double pli (nombre de plis)	3074	4655	4331	3908	5579	8807
Amélioration %	référence	-	+41 %	+ 27 %	+81 %	+ 186 %
Résistance à la déchirure (mN)	760	870	820	760	660	1380
Amélioration %	-13 %	référence	-6 %	-13 %	-24%	+59 %

Série 1

5 [0080] Comme le montre le tableau 1 des résultats de la série 1, les feuilles de sécurité des exemples 2 à 4 présentent des porosités après froissement nettement améliorées par rapport à l'exemple comparatif 1 pris comme référence (diminution de la porosité après froissement comprise entre 28 et 56 %).

[0081] De la même façon, pour les feuilles selon l'invention, la résistance au double pli est fortement augmentée par rapport à la feuille de l'exemple comparatif 1 (augmentation comprise entre 16 et 53 %).

10 [0082] Enfin, on note que les feuilles des exemples 2 à 4 selon l'invention présentent des valeurs de résistance à l'état humide très proches et même légèrement supérieures à celle de l'exemple comparatif 1, ce qui montre que l'agent de floculation utilisé (la résine PAAE) conserve son rôle d'agent de résistance à l'état humide.

Série 2

15 [0083] Comme le montre le tableau 2 des résultats de la série 2, les feuilles selon les exemples 6 et 7 selon l'invention présentent des porosités après froissement nettement améliorées par rapport à l'exemple comparatif 5 pris comme référence (diminution entre 17 et 48 % de la porosité après froissement).

[0084] De la même façon, pour les feuilles selon l'invention, la résistance au double pli est fortement augmentée par rapport à la feuille de l'exemple comparatif 5 pris comme référence (augmentation comprise entre 87 et 122 %).

20 Série 3

25 [0085] Comme le montre le tableau 3 récapitulatif des résultats de la série 3, les feuilles de sécurité des exemples comparatifs 8 et 9 et des différents exemples 10 à 13 présentent des porosités avant froissement nulles, contrairement aux feuilles des séries 1 et 2. Ceci s'explique par la présence d'une couche de surfacage qui « bouche » les pores à la surface des feuilles.

[0086] Après froissement, toutes les feuilles des exemples présentent une porosité inférieure à celle de l'exemple comparatif 8. Le taux d'amélioration par rapport à l'exemple comparatif 8 pris comme référence varie entre 77 % et 88 %. La porosité après froissement des feuilles selon l'invention est très proche de la porosité avant froissement de l'exemple comparatif 8.

30 [0087] Concernant la résistance au double pli, les feuilles selon l'invention des exemples 10 à 13 présentent une amélioration, par rapport à la feuille dépourvue de polymère anionique de l'exemple comparatif 8 pris comme référence, comprise entre 27 % et 186 %.

[0088] Concernant la résistance à la déchirure, on a effectué une comparaison entre les exemples 10 à 13 et l'exemple comparatif 9 pour pouvoir apprécier la synergie entre la présence de fibres synthétiques et d'un polymère anionique.

35 [0089] En effet, la feuille de l'exemple comparatif 9 ne comprend pas de polymère anionique mais comprend des fibres polyamide en une proportion de 15 %. La résistance à la déchirure de la feuille de l'exemple comparatif 8 est de 13 % inférieure à celle de la feuille de l'exemple comparatif 2, ce qui confirme l'effet des fibres synthétiques.

[0090] Les exemples 10 à 12 présentent des valeurs de résistance à la déchirure inférieures ou égales à celles de l'exemple comparatif 8 et inférieures à celles de l'exemple comparatif 9, c'est à dire que la présence d'un polymère anionique seul n'a pas d'influence bénéfique sur la résistance à la déchirure.

40 [0091] L'exemple 13 présente, lui, une valeur de résistance à la déchirure supérieure à celle de l'exemple comparatif 8 mais également nettement supérieure (+ 59 %) à celle de l'exemple comparatif 9. Il en ressort que la combinaison de la présence de fibres synthétiques et d'un polymère anionique dans la composition de la feuille de sécurité présente un effet synergique sur la résistance à la déchirure de ladite feuille.

45 [0092] Enfin, on note que les feuilles des exemples 10 à 13 selon l'invention présentent des valeurs de résistance à l'état humide très proches et même légèrement supérieures à celle de l'exemple comparatif 8, ce qui montre que l'agent de floculation utilisé (la résine PAAE) conserve son rôle d'agent de résistance à l'état humide.

50 **Revendications**

1. Feuille de sécurité résistante au froissement comprenant :

- 55
- des fibres comprenant des fibres cellulosiques et/ou synthétiques,
 - un polymère anionique en une proportion comprise entre 5 et 45 % en poids sec par rapport au poids total des fibres en sec et présentant une température de transition vitreuse supérieure à - 40 °C,
 - et un agent de floculation cationique principal en une quantité comprise entre 1 et 5 % en poids sec par rapport au poids total des fibres en sec.

EP 2 148 954 B1

2. Feuille de sécurité selon la revendication précédente, **caractérisée par le fait que** ladite feuille comprend en outre un agent de floculation cationique secondaire en une quantité comprise entre 0,001 et 0,006 % en poids sec par rapport au poids des fibres en sec.
- 5 3. Feuille de sécurité selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** ledit polymère anionique présente une température de transition vitreuse comprise entre - 30°C et 10 °C.
- 10 4. Feuille de sécurité selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** lesdites fibres celluloses sont des fibres de coton.
- 15 5. Feuille de sécurité selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** lesdites fibres synthétiques sont choisies parmi les fibres de polyamide et/ou les fibres de polyester.
- 20 6. Feuille de sécurité selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** ledit polymère anionique comprend un polymère présentant des fonctions carboxyles.
- 25 7. Feuille de sécurité selon l'une des revendications 5 à 6, **caractérisée par le fait que** ladite feuille présente une résistance à la déchirure supérieure à 1300 mN.
- 30 8. Feuille de sécurité selon la revendication précédente, **caractérisée par le fait que** ledit polymère anionique comprend un copolymère de styrène-butadiène carboxylé.
- 35 9. Feuille de sécurité selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** ledit agent de floculation cationique principal est une résine cationique.
- 40 10. Feuille de sécurité selon la revendication précédente, **caractérisée par le fait que** ladite résine cationique est une résine polyamide-amine-épichloridrine.
- 45 11. Feuille de sécurité selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisée par le fait que** ledit agent de floculation cationique principal est choisi parmi les polyacrylamides, les polyéthylèneimines, les polyvinylamines et leurs mélanges.
- 50 12. Feuille de sécurité selon l'une des revendications 2 à 11, **caractérisée par le fait que** ledit agent de floculation cationique secondaire est choisi parmi les polyacrylamides, les polyéthylèneimines, les polyvinylamines et leurs mélanges.
- 55 13. Feuille de sécurité selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** ladite feuille comprend au moins un élément de sécurité.
- 60 14. Feuille de sécurité selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** ladite feuille comprend une couche de surfaçage externe.
- 65 15. Procédé de fabrication d'une feuille de sécurité telle que décrite dans l'une des revendications précédentes, comprenant les étapes consistant à former ladite feuille par voie humide à partir d'une suspension aqueuse comprenant
 - des fibres comprenant des fibres celluloses et/ou synthétiques,
 - une dispersion aqueuse stabilisée d'un polymère anionique en une proportion comprise entre 5 et 45 % en poids sec par rapport au poids des fibres en sec et présentant une température de transition vitreuse supérieure à - 40 °C,
 - un agent floculant cationique en une quantité comprise entre 1 et 5 % en poids sec par rapport au poids total des fibres en sec,puis à essorer et sécher ladite feuille.
- 70 16. Procédé de fabrication selon la revendication 15, **caractérisé par le fait qu'on** applique sur au moins une face de ladite feuille de sécurité une couche de surfaçage.
- 75 17. Document de sécurité, notamment billet de banque, **caractérisé par le fait qu'il** comprend une feuille de sécurité

telle que décrite dans l'une des revendications 1 à 14 ou obtenu selon le procédé tel que défini selon l'une des revendications 15 ou 16.

5 **Patentansprüche**

1. Knitterfestes Sicherheitsblatt, aufweisend:

10 Fasern die aufweist Zellulosefasern und/oder Kunstfasern,
ein anionisches Polymer in einem Trockengewichtsanteil zwischen 5 und 45 % in Bezug auf das Gesamttrockengewicht der Fasern und mit einer Glasübergangstemperatur von über -40°C, und
ein primäres kationisches Flockungsmittel in einem Trockengewichtsanteil zwischen 1 und 5 % in Bezug auf das Gesamttrockengewicht der Fasern.

15 2. Sicherheitsblatt nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Blatt unter anderem ein sekundäres kationisches Flockungsmittel in einem Trockengewichtsanteil zwischen 0,001 und 0,006 % in Bezug auf das Trockengewicht der Fasern aufweist.

20 3. Sicherheitsblatt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das anionische Polymer eine Glasübergangstemperatur zwischen -30°C und 10 °C aufweist.

4. Sicherheitsblatt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zellulosefasern sind Baumwollfasern.

25 5. Sicherheitsblatt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kunstfasern aus Polyamidfasern und/oder Polyesterfasern ausgewählt sind.

30 6. Sicherheitsblatt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das anionische Polymer ein Carboxylgruppen aufweisendes Polymer umfasst.

7. Sicherheitsblatt nach einem der Ansprüche 5 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Blatt eine Reißfestigkeit von mehr als 1300 mN aufweist.

35 8. Sicherheitsblatt nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** das anionische Polymer ein carboxyliertes Styren-Butadien-Copolymer umfasst.

9. Sicherheitsblatt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das primäre kationische Flockungsmittel ein kationisches Harz ist.

40 10. Sicherheitsblatt nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kationische Harz ein Polyamid- Amin- Epichlorhydrin- Harz ist.

45 11. Sicherheitsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das primäre kationische Flockungsmittel aus Polyacrylamiden, Polyethylenimininen, Polyvinylamininen und ihren Mischungen ausgewählt ist.

12. Sicherheitsblatt nach einem der Ansprüche 2 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das sekundäre kationische Flockungsmittel aus Polyacrylamiden, Polyethylenimininen, Polyvinylamininen und ihren Mischungen ausgewählt ist.

50 13. Sicherheitsblatt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Blatt mindestens ein Sicherheitselement aufweist.

14. Sicherheitsblatt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Blatt eine äußere Oberflächenbehandlungsschicht aufweist.

55 15. Verfahren zur Herstellung eines Sicherheitsblatts nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit folgenden Schritten:

Bilden des Blatts auf feuchtem Wege, ausgehend von einer wässrigen Suspension, die aufweist:

EP 2 148 954 B1

Fasern die aufweist Zellulosefasern und/oder Kunstfasern,
eine stabilisierte wässrige Dispersion eines anionischen Polymers in einem Trockengewichtsanteil zwischen
5 und 45 % in Bezug auf das Trockengewicht der Fasern und mit einer Glasübergangstemperatur von über
-40 °C, und
ein kationisches Flockungsmittel in einem Trockengewichtsanteil zwischen 1 und 5 % in Bezug auf das
Gesamtrockengewicht der Fasern, und anschließen
Auspressen und Trocknen des Blatts.

16. Herstellungsverfahren nach dem Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf mindestens eine Seite des
Sicherheitsblatts eine Oberflächenbehandlungsschicht aufgebracht wird.

17. Sicherheitsdokument, insbesondere Banknote, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Sicherheitsblatt aufweist,
wie es in einem der Ansprüche 1 bis 14 angegeben ist oder durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis
16 erhalten wurde.

Claims

1. A crumple-resistant security sheet comprising:

- fibers comprising cellulose fibers and/or synthetic fibers;
- an anionic polymer in a proportion lying in the range 5% to 45% by dry weight relative to the total dry weight of the fibers, and presenting a glass transition temperature greater than -40°C; and
- a main cationic flocculation agent in a quantity lying in the range 1% to 5% by dry weight relative to the total dry weight of the fibers.

2. A security sheet according to the preceding claim, **characterized by** the fact that said sheet further comprises a secondary cationic flocculation agent in a quantity lying in the range 0.001% to 0.006% by dry weight relative to the total dry weight of the fibers.

3. A security sheet according to any preceding claims, **characterized by** the fact that said anionic polymer presents a glass transition temperature lying in the range -30°C to 10°C.

4. A security sheet according to any preceding claims, **characterized by** the fact that said cellulose fibers are cotton fibers.

5. A security sheet according to any preceding claims, **characterized by** the fact that said synthetic fibers are chosen from among polyamide fibers and/or polyester fibers.

6. A security sheet according to any preceding claims, **characterized by** the fact that said anionic polymer comprises a polymer presenting carboxyl functions.

7. A security sheet according to any one of claims 5 to 6, **characterized by** the fact that said sheet presents tear strength greater than 1300 mN.

8. A security sheet according to the preceding claim, **characterized by** the fact that said anionic polymer comprises a carboxylated styrene butadiene copolymer.

9. A security sheet according to any preceding claims, **characterized by** the fact that said main cationic flocculation agent is a cationic resin.

10. A security sheet according to the preceding claim, **characterized by** the fact that said cationic resin is a polyamide-amine-epichlorohydrin resin.

11. A security sheet according to any one of claims 1 to 10, **characterized by** the fact that said main cationic flocculation agent is chosen from polyacrylamides, polyethyleneimines, polyvinylamines, and mixtures thereof.

12. A security sheet according to any one of claims 2 to 11, **characterized by** the fact that said secondary cationic

EP 2 148 954 B1

flocculation agent is chosen from polyacrylamides, polyethyleneimines, polyvinylamines, and mixtures thereof.

5
13. A security sheet according to any preceding claims, **characterized by** the fact that said sheet includes at least one security element.

14. A security sheet according to any preceding claims, **characterized by** the fact that said sheet further comprises an outer coating layer.

10
15. A method of manufacturing a security sheet such as described in the preceding claims, said method comprising the steps consisting in forming said sheet by a wet-process technique from an aqueous suspension containing:

- fibers comprising cellulose fibers and/or synthetic fibers;
- a stabilized aqueous dispersion of an anionic polymer in a proportion lying in the range 5% to 45% by dry weight relative to the total dry weight of the fibers, and presenting a glass transition temperature greater than -40°C; and
- a cationic flocculation agent in a quantity lying in the range 1% to 5% by dry weight relative to the total dry weight of the fibers;

15
20
and then wringing and drying said sheet.

20
16. A manufacturing method according to claim 15, **characterized by** the fact that a coating layer is applied to at least one face of said security sheet.

25
17. A security document, in particular a banknote, **characterized by** the fact that it includes a security sheet as described in any one of claims 1 to 14 or obtained using the method as defined according to any one of claims 15 or 16.

30

35

40

45

50

55

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- EP 1319104 A [0035] [0065]