



⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
15.05.91 Bulletin 91/20

⑤① Int. Cl.⁵ : **B44F 1/12, D21H 21/44,
D21H 25/02, B41M 3/06,
B41M 3/14**

②① Numéro de dépôt : **86401696.9**

②② Date de dépôt : **29.07.86**

⑤④ Procédé de marquage de sécurité, matières pourvues de marques de sécurité.

③① Priorité : **08.08.85 FR 8512172**

⑦③ Titulaire : **PETREL**
17, rue des Cerisiers
F-91090 Lisses (Essonne) (FR)

④③ Date de publication de la demande :
25.02.87 Bulletin 87/09

⑦② Inventeur : **Jalon, Michel**
19 Avenue du Général Leclerc
F-75014 Paris (FR)

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
15.05.91 Bulletin 91/20

⑦④ Mandataire : **Portal, Gérard et al**
Cabinet Beau de Loménie 55, rue
d'Amsterdam
F-75008 Paris (FR)

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑤⑥ Documents cités :
EP-A- 0 066 854
EP-A- 0 169 750
FR-A- 1 471 367
FR-A- 2 402 739
FR-A- 2 539 533

EP 0 211 754 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne des marquages de documents fiduciaires, permettant une authentification ou identification de ces documents dans certaines conditions : ou de solutions requérant des authentifications.

5 L'expression "documents fiduciaires" désigne ici et dans ce qui suit des papiers de sécurité tels que papiers pour billets de banque, chèques, actions, valeurs, timbres, documents officiels, cartes d'identité, passeports, livrets, tickets, billets, bons, bulletins, livres comptables, et autres papiers analogues devant présenter un haut niveau de sécurité et permettre leur authentification ultérieure.

10 Dans l'art antérieur de la technique, on a vu l'utilisation de nombreux moyens de marquage de ces documents qui permettent ultérieurement, c'est à dire après la réalisation du marquage, d'authentifier le document marqué ; on peut citer par exemple l'utilisation de fibres, fils, confettis, planchettes et particules fluorescentes, filigrane, encres fluorescentes ou phosphorescentes.

On peut citer encore l'utilisation de colorants qui passent d'un état incolore à un état coloré en présence de solution acides, basiques ou alcooliques.

15 Dans de tels marquages, l'identification est faite en général par des moyens techniques assez simples tels que éclairage rasant, lampes de Wood, etc.

Ces marquages ont cependant l'inconvénient d'être permanents, et le contrefacteur averti, qui dispose de ces moyens techniques de révélation de ces marquages, aura donc connaissance des marquages à imiter.

20 Ces marquages qui utilisent des changements d'état de colorants réactifs ont également l'inconvénient d'être facilement découverts par les contrefacteurs car les réactions possibles de changement d'état de ces colorants sont en nombres très limités.

Il apparaît donc souhaitable de disposer de moyens de marquage dont le contrefacteur, en examinant le document ne puisse avoir connaissance, car premièrement ce marquage est invisible, alors que la personne chargée de procéder à l'authentification ou à l'identification saura faire apparaître ce marquage de façon visible, 25 car deuxièmement ce marquage pourra être désactivé après sa révélation par la personne autorisée à le faire, et car troisièmement la bonne réaction de révélation du marquage sera très difficile à découvrir car à choisir parmi un nombre très étendu de possibilités.

La présente invention propose un tel niveau de sécurité par d'une part l'adoption d'un procédé de marquage en deux temps, et d'autre part par l'utilisation des propriétés des chélates.

30 Le premier temps du marquage est un pré-marquage qui est fait pendant la fabrication du document ; le deuxième temps est la révélation du marquage qui peut se situer plusieurs mois ou plusieurs années après le premier temps. On peut lui adjoindre un troisième temps qui est la disparition du marquage révélé, afin de ne pas éveiller l'attention des contrefacteurs.

35 Ce procédé de marquage utilise les propriétés des chélates qui ont l'intérêt d'être, sous excitation des rayons ultra-violets, fluorescents dans une partie de spectre allant de l'ultra-violet à l'infra-rouge selon les ions métalliques utilisés.

Dans le premier temps du marquage, on dépose dans ou sur le papier de sécurité un ou plus d'un des éléments constitutifs du chélate en choisissant ces éléments de façon à ce que le chélate ne soit pas constitué dans ce premier temps.

40 Dans le deuxième temps, la révélation est faite en constituant le chélate dans ou sur le papier, c'est à dire en y déposant le ou les éléments manquants, ce qui provoque la synthèse du chélate dans ce deuxième temps.

On réalise ainsi la formation du chélate seulement au moment de l'identification.

45 On peut ainsi par exemple déposer dans le premier temps le ou les ligands, et dans le deuxième temps le ou les ions métalliques sous forme de chlorures ou nitrates, ou faire l'inverse, en veillant à ce que les solutions déposées soient ajustées, quant à leur Ph, au Ph de fluorescence du ou des chélates à constituer.

Les rapports molaires entre le ligand et l'ion métallique dépendent du chélate à constituer, mais dans tous les cas le ligand doit être en net excès ; avec certaines combinaisons ligands/ions métalliques on peut obtenir une fluorescence du deuxième temps du marquage avec seulement des traces d'ions métalliques.

50 Dans le premier temps, un ou plus d'un des éléments constitutifs du chélate, sont déposés en solution aqueuse ou alcoolique dans ou sur le papier de sécurité, soit en tête de machine à papier, soit lors du couchage, soit en tout autre endroit lors de sa fabrication ou de sa finition. Le dépôt de ce ou ces éléments constitutifs du chélate ne modifie pas la couleur du papier et ne présente aucune fluorescence.

55 Dans le deuxième temps, le ou les éléments manquants sont ajoutés au papier par un dépôt aqueux ou alcoolique, selon un moyen quelconque : impression, pinceau, tampon, crayon à réserve d'encre, crayon feutre, ou autrement. Le chélate ainsi synthétisé est une marque d'identification invisible en lumière solaire ou artificielle, et visible par son émission fluorescente dans l'U.V., le visible, ou l'I.R., seulement sous excitation des rayons ultra-violets.

Dans le troisième temps, ce marquage déjà invisible en lumière solaire ou artificielle, peut redevenir éga-

lement invisible sous excitation des rayons U.V. en désactivant la fluorescence du chélate, désactivation obtenue en déposant sur l'endroit authentifié par le chélate fluorescent une solution acide ou alcaline par l'un quelconque des moyens décrits et utilisés pour le deuxième temps.

Les chélates à constituer peuvent l'être avec des métaux, des métalloïdes, et les chélates de Terres Rares sont particulièrement avantageux.

La sécurité d'un tel moyen de marquage réside entre autres dans le fait que les chélates ainsi formés et qui ont la caractéristique d'être fluorescents résultent de combinaisons données entre certains ligands et certains ions métalliques ou métalloïdes.

Or parmi les très nombreuses combinaisons possibles théoriquement, seules certaines permettent d'obtenir un chélate qui fluoresce et dont le spectre de fluorescence est typique de cette combinaison. En conséquence s'agissant de combinaisons, ces combinaisons sont difficiles à reconnaître et donc à imiter, même pour le contrefacteur averti, qui ne saura pas, pour tel papier de sécurité à imiter, quelle combinaison ligand-ion il devrait imiter.

La preuve de la contrefaçon sera d'ailleurs facilement appliquée soit parce que, sur le document contrefait, le deuxième temps du marquage n'amènera pas la formation d'un chélate fluorescent, la vraie combinaison n'ayant pas été respectée, soit parce que la fluorescence du chélate obtenu au deuxième temps ne donnera pas le spectre de fluorescence escompté, la vraie combinaison n'ayant pas été là non plus respectée.

Les exemples qui suivent illustrent à titre non limitatif l'invention et permettront de mieux la comprendre :

Exemple 1 : lors de la fabrication d'un papier de sécurité, on a déposé une solution alcoolique de couchage contenant 4 moles/litre d'acétylacétone et de 4 moles/litre de pyridine. Ce papier séché et découpé au format d'un chèque ne présentait aucune trace de ce premier temps du marquage,

Après l'impression et la finition du chèque, on a procédé à son authentification en utilisant un crayon feutre rempli d'une solution aqueuse de chlorure de Terbium dosée à 1 mole/litre. Le trait du crayon feutre, en provoquant la synthèse du chélate de Terbium, a constitué l'authentification en révélant sous excitation des rayons ultra-violets une fluorescence verte, typique de ce chélate, sur le papier. Ce trait était par contre invisible en lumière normale.

Après la réalisation de ce deuxième temps du marquage de l'invention, on est passé au troisième temps : on a à l'aide d'un pinceau étendu une solution d'acide chlorhydrique diluée à 1 mole/litre sur le trait fluorescent et donc sur le chélate, ce qui a fait disparaître la fluorescence du chélate sous les U.V. ; ce papier de sécurité ne comportait après ce troisième temps plus aucun signe de ses possibilités d'identification.

Exemples 2 à 8 : en suivant le principe de l'exemple 1, on a déposé ainsi les éléments suivants :

	1 ^o temps	2 ^o temps	3 ^o temps
5	EX 2 acétylacétone	nitrate d'Europium et amoniaque	HCl
	EX 3 SmCl_3	acétylacétone et NaOH	H_2SO_4
10	EX 4 NaOH	acétylacétone et TbCl_3	HCl
15	EX 5 benzoylacétone et pyridine	NdCl_3	HCl
	EX 6 benzylamine et TbCl_3	acide salicylique	NaOH
20	EX 7 acétylacétone et 1-10phénanthroline et amoniaque	TbCl_3	NaOH
25	EX 8 benzoylacétone et DyCl_3	NaOH	HCl

Exemple 9 : on a déposé dans le papier d'un billet de loterie 4 solutions distinctes de EuCl_3 , TbCl_3 , NdCl_3 , SmCl_3 , au moyen de 4 rouleaux encres contenant chacun une de ces 4 solutions ; l'impression des 4 rouleaux était horizontale et les 4 dépôts en bande étaient séparés chacun d'un centimètre,

Lors du contrôle d'authentification du billet de loterie, on a, avec un crayon de type feutre contenant une solution alcoolique de Benzoylacétonate de Sodium, tracé un trait vertical, croisant donc les 4 bandes horizontales. Ce trait vertical a provoqué la synthèse simultanée de 4 Chélates différents dans le billet de loterie, et les 4 émissions de fluorescence, excitées par les rayons U.V. ont permis par leurs combinaisons et leurs dispositions une authentification très sûre par ce codage résultant de la synthèse des Chélates sur le papier.

Exemple 10 : lors de la fabrication d'un papier de sécurité, on a déposé une solution de couchage aqueuse contenant 4 moles/litre de 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid, di-hydrate, et séché puis découpé ce papier au format d'un chèque. Pour procéder à son authentification on a procédé comme à l'exemple 1 en utilisant un crayon feutre rempli d'une solution aqueuse de nitrate d'aluminium (0,0005 m/l) et obtenu un chélate qui fluorescait dans le vert-jaune.

Exemple 11 : dans un parfum de marque réputée, on a dissous du 8-hydroxyquinoline (0,004 mole) pour réaliser le premier temps du marquage ; pour le distinguer ultérieurement d'un parfum irrité, on a authentifié et distingué le vrai parfum en y incorporant en phase alcoolique du chlorure de magnésium (0,0005 mole), provoquant ainsi la synthèse d'un chélate fluoroscent dans le vert-jaune.

Exemple 12 : on a repris les éléments de l'exemple 11 mais en les appliquant à de l'encre héliographique à usage fiduciaire.

Afin d'obtenir une authentification très sûre on peut utiliser les possibilités d'analyse des spectres d'émission de fluorescence des chélates. Ainsi un document fiduciaire qui est authentifié simultanément par la combinaison 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid et nitrate d'aluminium, et la combinaison sel de sodium de l'acide salicylique et chlorure de terbium, ces deux chélates étant fluorescents dans le vert-jaune, un examen des spectres de fluorescence des zones marquées permet une authentification très sûre par la distinction des 2 spectres, à bande large pour le chélate d'aluminium, et à bande étroite pour le chélate de terbium.

Bien entendu l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation et on pourra sans sortir du cadre de l'invention prévoir d'autres exemples de réalisation et d'application.

Revendications

1. Procédé de marquage de documents fiduciaires et de liquides requérant des marques d'authentification, utilisant les propriétés fluorescentes des chélates, caractérisé en ce que, dans un premier temps on introduit dans ou sur les matières à marquer une partie seulement des éléments constitutifs d'au moins un chélate, et dans un deuxième temps qui est celui de l'authentification on réalise la synthèse du chélate fluorescent en incorporant dans ou sur les matières à authentifier la partie manquante des éléments constitutifs du chélate, et dans un troisième temps on fait disparaître la fluorescence du chélate identifiant par addition dans ou sur les matières marquées d'un acide ou d'une base.
2. Procédé de marquage selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'incorporation au premier temps du marquage d'une partie seulement des éléments constitutifs du chélate ne modifie pas la couleur de la matière et ne fluoresce pas.
3. Procédé de marquage selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la ou les réaction chimiques faites au moment de l'authentification constituent un codage des matières authentifiées par la disposition de leurs zones d'émission fluorescente et par leurs spectres d'émission.
4. Procédé de marquage selon les revendications précédentes, caractérisé en ce que le marquage est fait en utilisant les combinaisons ligand-Terres Rares.
5. Procédé de marquage réalisé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le marquage utilisant simultanément des chélates de Terres Rares et des chélates d'ions autres, est authentifié par comparaison des spectres d'émission à bande étroite pour les chélates de Terres Rares et à bande large pour les chélates des ions autres.
6. Documents fiduciaires et liquides requérant une authentification, caractérisés en ce qu'ils sont authentifiés par un procédé de marquage conforme à l'une quelconque des revendications précédentes.
7. Documents fiduciaires et liquides authentifiables par un procédé de marquage conforme à l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le premier, le deuxième et le troisième temps de leur marquage sont réalisés à un moment quelconque de leur fabrication ou utilisation.
8. Instrument manuel pour la mise en oeuvre du procédé de marquage de la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend un réservoir rempli d'une solution conforme à l'un des trois temps du marquage communiquant avec un embout applicateur à écoulement contrôlé.
9. Instrument selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il est constitué par un crayon feutre.

Ansprüche

1. Verfahren zum Markieren von Authentifikationsmarken erfordernden fiduziarischen Dokumenten und Flüssigkeiten unter Ausnützung der fluoreszierenden Eigenschaften von Chelaten, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einem ersten Zeitpunkt in oder auf das oder die zu markierende(n) Material(ien) nur einen Teil der Grundbestandteile mindestens eines Chelats einbringt, und man zu einem zweiten Zeitpunkt, nämlich jenem der Authentifikation, die Synthese des fluoreszierenden Chelats vornimmt, indem man in oder auf das oder die zu authentifizierende(n) Material(ien) den fehlenden Teil der Grundbestandteile des Chelats einarbeitet, und man zu einem dritten Zeitpunkt die Fluoreszenz des Identifikationschelats durch Zugabe einer Säure oder einer Base in oder auf die markierten Materialien verschwinden läßt.
2. Markierungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einarbeitung nur eines Teils der Grundbestandteile des Chelats zum ersten Zeitpunkt des Markierens die Farbe des Materials nicht verändert und nicht fluoresziert.
3. Markierungsverfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die zum Zeitpunkt der Authentifikation erfolgten chemischen Reaktion(en) eine Kodierung der durch die Anordnung ihrer Fluoreszenzsemissionszonen und durch ihre Emissionsspektren authentifizierten Materialien darstellen.
4. Markierungsverfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß die Markierung unter Verwendung von Kombinationen Ligand-Seltene Erden erfolgt.
5. Markierungsverfahren, durchgeführt nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Markierung unter gleichzeitiger Verwendung der Chelate von Seltenen Erden und der Chelate von anderen Ionen durch Vergleichen der Emissionsspektren mit schmaler Bande für die Chelate von Seltenen Erden und mit breiter Bande für die Chelate anderer Ionen authentifiziert wird.
6. Fiduziarische Dokumente und Flüssigkeiten, die eine Authentifikation erfordern, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch ein Markierungsverfahren entsprechend einem der vorhergehenden Ansprüche authentifiziert sind.
7. Fiduziarische Dokumente und Flüssigkeiten, die durch ein Markierungsverfahren nach einem der vor-

hergehenden Ansprüche authentifizierbar sind, dadurch gekennzeichnet, daß der erste, der zweite und der dritte Zeitpunkt ihrer Markierung zu irgendeinem Moment während ihrer Herstellung oder ihrer Verwendung stattfinden.

8. Handinstrument zur Durchführung des Markierungsverfahrens des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen mit einer Lösung entsprechend einem der drei Markierungszeitpunkte gefüllten Behälter umfaßt, der mit einem Applikatoransatz zum kontrollierten Ausgießen kommuniziert.

9. Instrument nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es durch einen Filzstift gebildet ist.

10 Claims

1. A method of marking fiduciary documents and liquids requiring authentication marks by the use of the fluorescent properties of chelates characterized in that in a first step only a part of the elements forming at least one chelate is introduced into or onto the materials to be marked, and in a second step which is the step of authentication, the synthesis of the fluorescent chelate is carried out by incorporating the missing part of the elements forming the chelate in or on the materials to be authenticated, and in a third step one causes the fluorescence of the identifying chelates to disappear by adding an acid or a base into or onto the marked materials.

2. Method of marking as claimed in claim 1, wherein the incorporation in the first step of the marking of only a part of the elements forming the chelate does not modify the color of the material and does not fluoresce.

3. Method of marking as claimed in claim 1 or 2, wherein the chemical reaction(s) produced at the time of the authentication constitute a coding of the authenticated materials by means of the arrangement of their regions of fluorescent emission and by means of their emission spectra.

4. Method of marking as claimed in any of the preceding claims, wherein the marking is produced using ligand-rare earths combinations.

5. Method of marking produced as claimed in one of claims 1 to 4, wherein the marking using rare-earth chelates and chelates of other ions, simultaneously is authenticated by comparing the narrow band emission spectra in the case of the rare-earth chelates and wide band emission spectra in the case of the chelates of other ions.

6. Fiduciary documents and liquids requiring authentication, characterized in that they are authenticated by a marking process as claimed in any of the preceding claims.

7. Fiduciary documents and liquids which can be authenticated by a method of marking as claimed in any of the preceding claims, wherein the first, the second and the third steps of their marking are performed at any time during their manufacture or use.

8. Manual instrument for implementing the method of marking of claim 1, characterized in that it comprises a storage vessel filled with a solution according to one of the three steps of the marking, communicating with a controlled-flow applicator tip.

9. Instrument as claimed in claim 8, characterized in that it consists of a felt-tip pen.