



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt : **91403247.9**

⑤① Int. Cl.⁵ : **D21H 21/48, D21H 21/2,
D21H 21/42**

⑳ Date de dépôt : **29.11.91**

③① Priorité : **29.11.90 FR 9014947**

⑦② Inventeur : **Camus, Michel
Le Guillermet
F-38850 Charavines (FR)**

④③ Date de publication de la demande :
03.06.92 Bulletin 92/23

⑦④ Mandataire : **Daudens, Michèle
Groupe ARJOMARI 3, rue du Pont de Lodi
F-75006 Paris (FR)**

⑧④ Etats contractants désignés :
BE DE GB IT NL

⑦① Demandeur : **ARJO WIGGINS S.A.
3 Rue du Pont de Lodi
F-75006 Paris (FR)**

⑤④ **Document de sécurité comportant un élément de sécurité ayant des propriétés photochromiques.**

⑤⑦ L'invention concerne un document de sécurité qui n'est pas tissé comprenant de façon intégrante au moins un élément de sécurité comprenant au moins un composé photochromique réagissant réversiblement à un rayonnement électromagnétique lui parvenant et dont le spectre de longueur d'ondes correspond à celui du spectre solaire, en une période de temps inférieure à 1 minute, pendant plusieurs cycles.

Le composé photochromique est résistant à une température allant jusqu'à 120°C et est résistant chimiquement aux agents oxydants et/ou réducteurs et/ou aux bases et/ou aux acides.

Application au papier pour billets de banque, chèques notamment.

L'invention concerne un document de sécurité comportant au moins un élément de sécurité réagissant à un rayonnement. Elle concerne plus particulièrement un document de sécurité comportant un élément de sécurité ayant des propriétés photochromiques, c'est-à-dire que cet élément change de couleur réversiblement en fonction de la présence ou de l'absence d'au moins une radiation électromagnétique. Cet élément de sécurité peut être par exemple sous forme d'une fibre, d'un fil, d'une bande ou de planchettes.

Très souvent les produits photochromiques sont incolores ou quasi-incolores en l'absence de certaines radiations, notamment des rayons ultra-violet ou de rayons infra-rouges, et se colorent sous l'action de ces radiations.

On sait que les documents de sécurité, par exemple les papiers pour billets de banque ou pour chèques ou tout autre titre de valeur, comportent des moyens chimiques ou physiques d'authentification et/ou indicateurs de la falsification.

En général, il est connu d'utiliser comme moyens chimiques, des composés qui réagissent aux agents de falsification utilisés couramment par les falsificateurs. Ces moyens indicateurs de falsification réagissent par exemple aux acides (chlorhydrique, citrique, acétique, sulfurique, etc), aux bases (soude notamment), aux oxydants (eau de Javel), aux réducteurs et aux solvants.

Il est connu aussi d'utiliser des moyens physiques d'authentification qui sont le plus souvent les suivants :

- L'absence d'azurants optiques qui fluorescent en bleu, violet lorsqu'ils sont soumis à la lumière ultra-violette, et qui sont couramment utilisés dans la composition des papiers ordinaires afin d'augmenter leur blancheur.
- La présence de filigranes, c'est-à-dire une modification contrôlée de la densité des fibres de papier dans l'épaisseur de celui-ci, ce filigrane reproduisant un dessin donné qui n'est visible parfaitement qu'en lumière transmise, c'est-à-dire par transparence.
- La présence d'hologrammes, de moirages ou d'autres effets optiques obtenus avec des encres optiquement variables et déposées à la surface de la feuille.
- La présence ponctuelle d'éléments (par exemple des fils, fibres, planchettes, etc) qui peuvent être fluorescents et donner une fluorescence de couleurs diverses, colorés ou comporter des inscriptions ou posséder des propriétés physiques diverses telles que le magnétisme, la conductivité électrique, le thermomagnétisme, etc.

Par ailleurs, on connaît de très nombreux composés photochromiques minéraux ou organiques.

Comme composés minéraux on peut citer les halogénures d'argent, les sels de métaux de transi-

tion, les acides du tungstène, de vanadium, des oxydes de métaux éventuellement dopés, etc.

Comme composés organiques on peut citer les fulgides (dérivés de l'anhydride succinique), les fulgimides (dérivés de la succinimide), les dérivés du stilbène, les dérivés de pyrane, en particulier les spiropyranes, les spirobenzo(ou naphtho) pyranes, les spiroxazines, les hydrazones, les oxazines, etc.

De tels composés sont habituellement utilisés pour les verres (minéraux ou organiques) des lunettes de soleil, comme décrit par exemple dans les documents FR-A-2 290 401, EP-A-246 114, FR-A-2 467 182, FR-A-2 450 469. Ces composés donnent aux verres la propriété de s'assombrir lorsqu'ils sont exposés en pleine lumière solaire (contenant des rayons UV) et de s'éclaircir à l'ombre.

Ces composés ont été également utilisés pour rendre des documents non photocopiables. Ils sont incorporés dans le document en masse ou localement pour protéger une inscription, et lorsqu'on photocopie le document, la lumière du photocopieur transforme les photochromes incolores dans leur forme colorée et on obtient une copie illisible. Une telle application est décrite par exemple dans les demandes de brevet EP-A-302 774 et US-A-3 597 082.

Les composés photochromes sont également utilisés pour fabriquer des encres de sécurité comme on l'a décrit dans les documents EP-A-327 788, EP-A-248 631 ou WO-A-88 01 288 et WO-A-83 00 568. L'utilisation de ces encres peut servir notamment à l'authentification du document sur lequel elles sont appliquées. Cependant, il peut être assez facile de se procurer dans le commerce ces encres et donc il est assez facile de contrefaire les documents en imprimant avec ces encres une feuille ou une carte où ont été reproduites les autres composantes du document.

On a décrit par ailleurs dans la demande de brevet européen EP-A-328 320, un dispositif de sécurité utilisable pour marquer des articles, emballages ou cartes d'identification. Le dispositif de sécurité est un matériau tissé contenant un ou plusieurs fils constitués de fibres photochromiques. Ce matériau tissé est utilisé comme étiquette qui est disposée sur un article authentique, tel qu'un vêtement, sac, tissu, etc. Le procédé d'authentification consiste à éclairer l'étiquette à l'aide d'une lampe UV pour faire apparaître la couleur du photochrome.

On comprend que le procédé de reconnaissance sera effectué au moment de la vente ou de la revente d'un objet de marque notoire, et ce pour éviter les contrefaçons d'objets de luxe. Ainsi, le procédé d'authentification sera effectué au maximum de deux à cinq fois. Pour réaliser une telle étiquette, il suffit que le photochrome ait un nombre de cycles de transition au maximum de 10.

La demande de brevet JP-A-61 179 399 décrit la fabrication de fibres de cellulose teintées avec des composés photochromes. Ces fibres sont alors utili-

sées comme fibres de base pour fabriquer un document. Par conséquent, l'ensemble du document est photochrome. Un tel document revient très cher, car les fibres nécessitent pour leur teinture un composé particulier et des quantités importantes de composé photochrome.

Un but de l'invention est donc de fournir un document de sécurité qui n'est pas tissé et qui comprend au moins un élément de sécurité contenant un composé photochrome, ce composé étant tel que le passage de la forme non activée à la forme activée soit réversible et que le nombre de cycles de transition soit très grand.

En effet cet élément de sécurité est destiné à la fabrication par exemple de billets de banque, chèques, tickets restaurant, cartes de crédit, cartes d'identité, feuilles de passeport, etc. Il peut donc être utilisé très souvent, par exemple plusieurs fois par jour et susceptible d'être soumis à un procédé d'authentification au moins une fois par semaine et même au moins une fois par jour.

Un autre but de l'invention est de fournir un document de sécurité qui comprend au moins un élément de sécurité contenant un composé photochrome qui passe de sa forme non activée à sa forme (photo) activée de façon très rapide. De même, le passage inverse de sa forme activée à sa forme nonactivée sera assez rapide. En effet, le document de sécurité selon l'invention est destiné à être authentifié plus particulièrement par l'homme de la rue ou par exemple par un caissier dans un centre de paiement. Si le nombre de documents à authentifier est important, l'utilisateur souhaitera que le changement de couleur soit rapide. De plus, l'homme de la rue préférera d'emblée que la modification de couleur soit rapide lorsqu'il utilisera le document de sécurité comme moyen de paiement. Enfin le document de sécurité pourra constituer par exemple une feuille de passeport ou de carte d'identité et là encore, lors de vérification d'identité de nombreuses personnes, le cycle de modification de couleur devra être rapide.

Un troisième but de l'invention est de fournir un document de sécurité qui comporte un élément de sécurité contenant un composé photochrome et qui est introduit lors de la fabrication du document, l'élément de sécurité faisant partie intégrante du document. Ceci est particulièrement important, car si l'élément fait partie intégrante du document il sera très difficile aux contrefacteurs de reproduire ce document.

Pour parvenir à ces buts, plusieurs problèmes se posent alors à l'homme du métier.

L'homme du métier devra sélectionner parmi tous les composés photochromes existant dans le commerce, des composés photochromes qui possèdent simultanément les propriétés suivantes :

- une transition rapide et réversible à un rayonnement électromagnétique,

- un nombre de cycles de transition élevé,
- une résistance aux conditions physiques de fabrication du support,
- une résistance aux agents de falsification couramment utilisés par les contrefacteurs,
- une résistance au vieillissement et plus particulièrement une résistance aux rayons de la lumière naturelle,
- une compatibilité avec les constituants du document de sécurité,
- une compatibilité avec les constituants de l'élément de sécurité.

L'invention vise donc à fournir un document de sécurité qui n'est pas tissé comprenant de façon intégrante au moins un élément de sécurité comprenant au moins un composé photochromique, l'élément de sécurité ayant une grande durée de vie et étant facile à authentifier.

L'invention fournit un document de sécurité qui n'est pas tissé comprenant de façon intégrante au moins un élément de sécurité comprenant au moins un composé photochromique :

- réagissant réversiblement à un rayonnement électromagnétique lui parvenant et dont le spectre de longueur d'ondes correspond à celui du spectre solaire,
- réagissant en une période de temps totale de réversibilité inférieure à 5 minutes,
- présentant un nombre de cycles de transition élevé.

De préférence, la période de temps totale de réversibilité est inférieure à une minute.

On sait, par exemple, d'après le livre de KOSAR "Light-sensitive systems, page 384 (1965) " que le photochromisme est plus prononcé si le photochrome est en milieu solvant. La vitesse de la réversibilité et l'intensité de la coloration seront donc favorisées si le photochrome est dissous dans au moins un de ses solvants. Pour atteindre les buts de l'invention, il est donc avantageux d'utiliser le photochrome sous forme dissoute confiné au sein d'un matériau au moins partiellement transparent au rayonnement électromagnétique.

En particulier le photochrome se trouvera sur et/ou dans l'élément de sécurité sous forme dissoute dans des microgouttelettes individualisées au sein du matériau.

De plus le confinement a l'avantage de protéger le photochrome des agents chimiques auxquels il pourrait être soumis et aussi de l'isoler des composés du document avec lesquels il pourrait interagir de façon néfaste.

Ces microgouttelettes pourront se trouver individualisées dans des microcapsules.

Les microcapsules ont des parois au moins partiellement transparentes au rayonnement électromagnétique actif. Elles doivent également avoir la résistance la plus élevée possible à la pression. Pour

mieux protéger les microcapsules contre leur éclatement sous l'effet de la pression, on peut les utiliser en mélange avec des éléments protecteurs comme des microbilles de verre.

Comme matériau de base pour les parois des microcapsules, on pourra utiliser le polyuréthane, les résines mélamine-formol ou urée-formol.

Ainsi l'invention fournit plus particulièrement un document de sécurité caractérisé par le fait que le composé photochromique est présent avec au moins un de ses solvants dans des microcapsules à parois au moins partiellement transparentes au rayonnement électromagnétique.

La taille moyenne des microcapsules est comprise entre 3 à 12 μm , de préférence entre 4 et 10 μm .

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le composé photochrome peut être présent sous forme de microgouttelettes dispersées au sein d'un vernis ou d'un liant réticulé et au moins partiellement transparent au rayonnement électromagnétique actif. Le vernis ou le liant sont par exemple réticulables par rayonnement UV ou par la chaleur.

De préférence, le composé photochrome, éventuellement après confinement, est résistant à une température allant jusqu'à 120 °C. Par résistant, on entend que le composé photochromique ne perd pas ses qualités de passage de l'état non activé à l'état photoactivé et vice versa, lorsqu'il est non soumis ou soumis à un rayonnement électromagnétique.

De plus, le composé photochrome, éventuellement après confinement, est résistant chimiquement aux agents oxydants et/ou aux agents réducteurs tels que l'eau oxygénée, l'hypochlorite de sodium, ou autres hypohalogénures de métaux alcalins, aux acides forts ou faibles, par exemple l'acide acétique, citrique, aux bases fortes ou faibles.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'élément de sécurité est disposé au moins partiellement entre les deux faces du document de sécurité. Il peut être situé totalement à la surface du document, ou bien il peut être disposé dans des fenêtres réalisées dans le document. De telles fenêtres sont réalisées de manière connue de l'art antérieur comme décrit dans le document EP-A-059 056. L'élément de sécurité peut aussi être complètement inclus entre les deux faces du document de sécurité, mais alors, il devra être situé à une profondeur permettant au rayonnement électromagnétique de parvenir jusqu'à lui pour induire la coloration du composé photochromique.

L'élément de sécurité peut par exemple être un fil, une fibre, une planchette composé de matière synthétique et/ou naturelle comportant un composé photochrome (éventuellement encapsulé) en masse ou en surface, uniformément ou non.

On peut prévoir que l'élément de sécurité comporte le composé photochrome sous forme de

code à barres, par exemple il peut s'agir d'un fil imprimé à l'aide d'une encre comportant un composé photochrome, l'impression étant sous forme de barres perpendiculaires à l'axe longitudinal du fil. On peut aussi prévoir que l'impression est faite sous forme de caractères alphanumériques. Lorsqu'on fait agir un rayonnement électromagnétique sur un tel fil initialement incolore, des impressions lisibles apparaissent, puis lorsqu'on le soustrait à ce rayonnement, les impressions redeviennent invisibles.

Un mode de réalisation de l'invention peut consister à utiliser des mélanges de composés photochromiques, ou des composés photochromiques différents pour certaines parties de l'élément de sécurité, ces composés donnant des couleurs différentes pour une radiation donnée ou réagissant à des radiations de longueurs d'onde différentes.

Le ou les composés photochromes peuvent être incorporés dans l'élément de sécurité en masse ou être déposés en surface sur au moins une face de l'élément, par exemple par couchage ou impression. On peut déposer le composé photochrome à l'aide d'un liant. Comme liant transparent on peut utiliser par exemple un alcool polyvinylique (PVA), un polyvinyle acétate, un latex acrylique, et ce notamment lorsque le photochrome est encapsulé.

Le rayonnement électromagnétique auquel on soumet le document de sécurité selon l'invention est de préférence un rayonnement dont le spectre de longueur d'ondes correspond à celui du spectre solaire.

Le document de sécurité est de préférence obtenu par voie humide en réalisant une suspension aqueuse d'un mélange de fibres naturelles et/ou synthétiques et/ou minérales, des liants, des flocculants puis en égouttant cette suspension sur une toile par exemple d'une table plate d'une machine fourdrinier ou une toile d'une forme ronde et enfin en pressant et séchant la feuille obtenue.

La description suivante en regard des exemples non limitatifs ci-dessous permettra de comprendre comment l'invention peut être mise en pratique.

EXEMPLES

Exemple 1

On extrude un mélange de polycarbonate et d'un composé photochromique du type spiro (ou naphtho) pyrane comportant comme substituant un cycle adamantane en position 2 du cycle spiropyrane (comme décrit dans la demande de brevet EP-A-246 114). On étire biaxialement le film jusqu'à obtention d'un film d'une épaisseur de 30 μm . On obtient un film incolore. On découpe ce film en bandelettes de 1 mm de largeur. On incorpore la bandelette dans une feuille de papier selon la technique décrite dans la demande de brevet EP-A-059 056. On découpe la feuille obtenue pour faire des documents de sécurité.

Si on éclaire le document de sécurité obtenu selon l'invention en pleine lumière solaire, le document de sécurité devient très sombre immédiatement. Dès qu'on met le document de sécurité dans un endroit moins éclairé, le document de sécurité s'éclaircit très vite.

Exemple 2

On réalise un document de sécurité comme dans l'exemple 1, mais on utilise un polyméthacrylate à la place du polycarbonate et comme photochrome on utilise une spiroxazine stabilisée résistant à la fatigue, comme décrit dans la demande de brevet FR-A-2 523 593.

Exemple 3

On imprime un papier de 38 g/m² avec une encre photochromique hélio contenant une spiroindolino-naphthoxazine. On découpe ce papier sous forme de planchettes. On introduit ces planchettes dans une feuille de papier lors de sa fabrication et de façon à obtenir une feuille finie comprenant en grande quantité des planchettes affleurant les faces de la feuille. On transforme cette feuille en documents de sécurité.

Par irradiation d'un document obtenu à une longueur d'ondes de 366 nanomètres, les éléments de sécurité se colorent rapidement en bleu. Ils se décolorent très rapidement si on place le document dans un endroit non irradié.

Exemple 4

On réalise un document de sécurité en incorporant lors de sa fabrication des fibres organiques photochromiques, comme par exemple des fibres de polyamide (NYLON) décrites dans le brevet US 3 578 389.

Lorsqu'on expose le document obtenu, en pleine lumière solaire, les fibres photochromiques affleurant l'une des faces du document, passent de la couleur orange à bleu.

Exemple 5

On réalise un document de sécurité comme dans l'exemple 4, mais on utilise comme fibres photochromiques des fibres minérales en verre ayant une teneur élevée en zircon et dont le composé photochrome est un halogénure d'argent avec de l'oxyde de cuivre. La zircon augmente la vitesse de réversibilité photochromique. Les fibres photochromiques peuvent par exemple être obtenues à partir de verre minéraux décrits dans la demande de brevet FR-A-2 290 401.

Exemple 6

On encapsule, selon une technique connue d'encapsulation, un composé photochrome avec un solvant.

Les parois des capsules sont par exemple en mélamine-formol; elles sont transparentes.

Le composé photochrome est une spirooxazine (VARIACROL commercialisé par ENICHEM) dissous à 1,2% dans le solvant EXSOL D100 (commercialisé par EXXON). On peut ajouter éventuellement un additif facilitant sa dissolution.

Les capsules ont un diamètre moyen de 4 µm.

On dépose ces capsules en mélange avec un liant transparent, par exemple un alcool polyvinylique (PVA) sur une feuille de papier ou sur un film plastique (par exemple de polyester) à l'aide d'une barre de MEYER.

Le mélange capsules/liant est dans un rapport 50/50 en poids sec.

Le poids en sec de capsules déposées est de 10 g/m².

La feuille ou le film ainsi obtenus sont découpés en fils ou en bandelettes ou en planchettes qui sont incorporés ensuite dans un papier lors de sa fabrication.

Lorsqu'on expose le papier contenant les capsules photochromiques au rayonnement solaire il devient rouge en moins de 10 secondes.

Lors qu'on soustrait ce papier au rayonnement solaire, la couleur rouge disparaît en moins de 50 secondes.

Un tel papier est imprimable par les procédés classiques d'impression dans le domaine des papiers de sécurité.

Pour améliorer la protection des capsules on peut ajouter au mélange liant-capsules des microbilles de verre (10 à 20 % par rapport aux capsules) ayant une taille moyenne de 20 µm.

Revendications

1. Document de sécurité qui n'est pas tissé comprenant de façon intégrante au moins un élément de sécurité comprenant au moins un composé photochromique :

- réagissant réversiblement à un rayonnement électromagnétique lui parvenant et dont le spectre de longueur d'ondes correspond à celui du spectre solaire, - réagissant en une période de temps totale de réversibilité inférieure à 5 minutes,
- présentant un nombre de cycles de transition élevé.

2. Document de sécurité selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la période de temps totale de réversibilité est inférieure à 1 minute.

3. Document de sécurité selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que le composé photochromique est présent sur et/ou dans l'élément de sécurité sous forme dissoute dans des microgouttelettes individualisées au sein d'un matériau au moins partiellement transparent au rayonnement électromagnétique actif. 5

4. Document de sécurité selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le composé photochromique est présent avec au moins un de ses solvants dans des microcapsules à parois au moins partiellement transparentes au rayonnement électromagnétique actif. 10

5. Document de sécurité selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la taille moyenne des microcapsules est comprise entre 3 et 12 μm , de préférence entre 4 et 10 μm . 15

6. Document de sécurité selon les revendications 4 ou 5, caractérisé par le fait que les microcapsules contenant le composé photochromique sont utilisées en mélange avec des éléments protecteurs comme des microbilles de verre. 20

7. Document de sécurité selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le composé photochromique est sous forme de microgouttelettes dispersées au sein d'un vernis ou d'un liant réticulé et au moins partiellement transparent au rayonnement électromagnétique actif. 25

8. Document de sécurité selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le composé photochromique, éventuellement après confinement, est résistant à une température allant jusqu'à 120 °C. 30

8. Document de sécurité selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le composé photochromique, éventuellement après confinement, est résistant chimiquement aux agents oxydants et/ou réducteurs et/ou aux bases et/ou aux acides. 35

9. Document de sécurité selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'élément de sécurité est disposé au moins partiellement entre ses deux faces. 40

10. Document de sécurité selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que l'élément de sécurité est complètement inclus entre les deux faces du document, et situé à une profondeur permettant au rayonnement électromagnétique de parvenir jusqu'à lui. 45

50

55

6



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 3247

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A, D	WORLD PATENTS INDEX LATEST Week 8638, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-249926 & JP-A-61 179 399 (OKURASHO INSATSU KY) 12 Août 1986 * abrégé *		D21H21/48 D21H21/42
A, D	--- EP-A-0 328 320 (COURTAULDS PLC) * le document en entier * -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D21H
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 03 MARS 1992	Examinateur SONGY Odile
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)