



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 284 322 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**19.02.2003 Bulletin 2003/08**

(51) Int Cl.7: **D21H 21/48, B41M 3/14**

(21) Numéro de dépôt: **02291986.4**

(22) Date de dépôt: **07.08.2002**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **14.08.2001 FR 0110806**

(71) Demandeur: **BANQUE DE FRANCE  
F-75001 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Perron, Maurice  
63407 Chamalières (FR)**  
• **Dumery, Thierry  
63407 Chamalières (FR)**  
• **Grimal, Jean-Michel  
63407 Chamalières (FR)**

(74) Mandataire: **Fruchard, Guy et al  
PATCO S.A.,  
22, rue du Général Foy  
75008 Paris (FR)**

(54) **Composition de marquage de sécurité**

(57) Composition de marquage de sécurité comportant une matrice organique dans laquelle sont incorporés aux moins deux composants photoluminescents formant une cascade lumineuse, l'un au moins des composants ayant une luminescence selon une conversion remontante.

**EP 1 284 322 A1**

## Description

**[0001]** La présente invention concerne une composition de marquage de sécurité à cascade lumineuse.

**[0002]** Les compositions de marquage de sécurité comportant des éléments photoluminescents sont utilisées depuis de nombreuses années pour minimiser le risque de reproduction par des fraudeurs de documents juridiques ou de documents économiques, en particulier les billets de banque.

**[0003]** A ce propos, on connaît du document EP-A-265 323 une composition de marquage de sécurité comportant une matrice organique dans laquelle sont incorporés au moins un composant fluorescent et au moins un composant phosphorescent formant entre eux une cascade lumineuse, c'est-à-dire que l'un des composants a une gamme de longueurs d'ondes d'excitation qui correspond au moins partiellement avec la gamme de longueurs d'ondes de luminescence de l'autre composant. Une telle composition présente l'avantage de réaliser un véritable encodage de la lumière, le fraudeur se trouvant dans l'impossibilité, lorsqu'il soumet le document portant la composition à un rayonnement de longueur d'onde déterminée, d'établir une relation directe entre la luminescence finale observée et la longueur d'onde du rayonnement initial. La composition décrite dans ce document présente donc un avantage sensible par rapport aux compositions antérieures.

**[0004]** Toutefois, la lutte contre la reproduction frauduleuse de documents est une course perpétuelle entre la recherche par les producteurs de documents d'une sécurité plus grande contre la contrefaçon et la recherche par les fraudeurs de contourner les mesures de sécurité.

**[0005]** Selon l'invention, on propose une composition de marquage de sécurité comportant une matrice organique dans laquelle sont incorporés aux moins deux composants photoluminescents formant une cascade lumineuse, l'un au moins des composants ayant une luminescence selon une conversion remontante.

**[0006]** On entend par luminescence selon une conversion remontante (effet anti-Stokes ou "Up-Conversion"), une luminescence dans une gamme de longueurs d'ondes inférieures à la longueur d'onde d'excitation du composant concerné, par opposition à une luminescence selon une conversion descendante (effet Stokes) pour laquelle la luminescence est produite dans une gamme de longueurs d'ondes supérieures à la longueur d'onde d'excitation comme c'est généralement le cas pour la plupart des composants photoluminescents, en particulier les composants décrits dans le document EP 265 323. On multiplie ainsi le nombre de combinaisons réalisées par la cascade et on augmente donc la difficulté de détermination des composants entrant dans la composition.

**[0007]** Selon une version avantageuse de l'invention, la composition comporte en outre une cascade lumineuse dont les composants ont tous une luminescence se-

lon une conversion descendante. Ainsi, on augmente encore la complexité des réactions de la composition et par voie de conséquence la difficulté d'analyser celle-ci.

**[0008]** Selon encore un aspect avantageux de l'invention, au moins l'un des composants a une luminescence selon des conversions remontante et descendante.

**[0009]** Selon un exemple de réalisation particulier non limitatif, la composition de marquage de sécurité selon l'invention comporte une matrice organique formée par exemple par un liant de résine acrylique, et un mélange photoluminescent représentant environ 20 % en poids de la composition, le mélange photoluminescent comportant une part de sulfure de zinc dopé à l'argent, une part de sulfure de zinc dopé au cuivre, une part de sulfure de calcium dopé à l'euporium et au samarium, et une part de vanadate d'yttrium dopé au neodyme.

**[0010]** Dans ce mélange, le sulfure de zinc dopé à l'argent est un composant fluorescent, c'est-à-dire que sa luminescence cesse immédiatement après l'arrêt de l'excitation, et a une luminescence selon une conversion descendante, c'est-à-dire qu'il est excité par un rayonnement dans une gamme de longueurs d'ondes allant d'environ 200 nm à environ 370 nm, et émet alors une luminescence dans une première gamme de longueurs d'ondes comprise entre environ 400 nm et 500 nm. Le vanadate d'yttrium est aussi un composant fluorescent. Il est excité par un rayonnement dans une gamme de longueurs d'ondes allant d'environ 250 nm à environ 370 nm, et émet alors une luminescence dans une gamme de longueurs d'ondes comprise entre environ 800 nm et 900 nm. Le sulfure de zinc dopé à l'argent forme avec le sulfure de calcium dopé à l'euporium et au samarium, une première cascade lumineuse dans laquelle le sulfure de calcium émet une luminescence selon une conversion descendante par une excitation dans une gamme de longueurs d'ondes comprise entre environ 450 nm et 580 nm et une émission dans une gamme de longueurs d'ondes comprise entre environ 600 nm et 700 nm, et le vanadate d'yttrium forme avec le sulfure de calcium une seconde cascade lumineuse dans laquelle le sulfure de calcium émet une luminescence selon une conversion remontante par une excitation dans la gamme de longueurs d'ondes recouvrant la gamme de luminescence du vanadate d'yttrium (800 à 900 nm), et une émission lumineuse dans la gamme de longueurs d'ondes comprises entre 600 nm et 700 nm.

**[0011]** Le sulfure de zinc dopé au cuivre est un composant phosphorescent, c'est-à-dire dont l'émission lumineuse se poursuit au-delà de la cessation de l'excitation, et émet une luminescence selon une conversion descendante, l'excitation étant provoquée par un rayonnement à une longueur d'onde de l'ordre de 370 nm et l'émission lumineuse étant produite principalement pour une longueur d'onde de l'ordre de 500 nm. Le sulfure de zinc dopé au cuivre forme donc également une cascade lumineuse avec le sulfure de calcium dopé à l'euporium et au samarium mais les deux composants

de cette cascade lumineuse ont alors une luminescence selon une conversion descendante.

**[0012]** A la lumière de jour, la composition selon l'invention présente une couleur rose, lorsqu'elle est mise sous un rayonnement ultraviolet elle présente une couleur blanche et lorsqu'elle est maintenue dans l'obscurité après cessation du rayonnement ultraviolet elle présente une couleur vert pâle.

**[0013]** Bien entendu, l'invention n'est pas limitée à l'exemple de composition décrit et on peut y apporter des modifications sans sortir du cadre de l'invention tel que défini par les revendications.

**[0014]** En particulier, bien que dans l'exemple décrit le sulfure de calcium dopé à l'europium et au samarium ait une luminescence à la fois selon une conversion descendante et selon une conversion remontante, l'invention peut être réalisée avec une seule cascade lumineuse dont l'un des composants a une luminescence selon une conversion descendante et l'autre une luminescence selon une conversion remontante, par exemple en utilisant uniquement du vanadate d'yttrium, qui a une luminescence selon une conversion descendante et du sulfure de calcium qui n'est alors excité que dans sa conversion remontante. On réalise ainsi une cascade avec un premier composant excité dans l'ultraviolet et émettant dans l'infrarouge (le vanadate d'yttrium), et un second composant excité dans l'infrarouge et émettant dans le domaine visible (le sulfure de calcium).

**[0015]** La composition selon l'invention peut également être réalisée avec des oxysulfures de terre rare qui ont une luminescence selon une conversion descendante ou remontante en fonction du dopant utilisé. A titre d'exemple on peut utiliser de l'oxysulfure d'yttrium dopé à l'europium qui a une luminescence selon une conversion remontante.

**[0016]** Bien que la composition décrite comporte à la fois des composants fluorescents et phosphorescents, celle-ci peut également être réalisée avec des composants exclusivement fluorescents, par exemple une composition ne contenant pas de sulfure de zinc dopé au cuivre. En outre, on notera que le sulfure de calcium peut également être dopé exclusivement à l'europium ou au samarium.

## Revendications

1. Composition de marquage de sécurité comportant une matrice organique dans laquelle sont incorporés aux moins deux composants photoluminescents formant une cascade lumineuse, **caractérisée en ce qu'**au moins l'un des composants a une luminescence selon une conversion remontante.
2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la cascade lumineuse comporte un premier composant excité dans l'ultraviolet et émettant dans l'infrarouge, et un second composant excité

dans l'infrarouge et émettant dans le visible.

3. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'**elle comporte en outre une cascade lumineuse dont les composants ont tous une luminescence selon une conversion descendante.
4. Composition selon la revendication 3, **caractérisée en ce qu'**au moins l'un des composant a une luminescence selon des conversions remontante et descendante.
5. Composition selon la revendication 4, **caractérisée en ce qu'**elle comporte du sulfure de zinc dopé à l'argent mélangé à du sulfure de calcium dopé à l'europium et au samarium, ou un mélange de ces dopants, et du vanadate d'yttrium dopé au néodyme.
6. Composition selon la revendication 5, **caractérisée en ce qu'**elle comporte en outre du sulfure de zinc dopé au cuivre.

45

50

55



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
A	US 4 897 300 A (BOEHM MICHAEL) 30 janvier 1990 (1990-01-30)		D21H21/48 B41M3/14
A	EP 0 265 323 A (BRIC SA ; BANQUE DE FRANCE (FR)) 27 avril 1988 (1988-04-27)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
			D21H B41M
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE		6 décembre 2002	Songy, O
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	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 1986

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

06-12-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4897300	A	30-01-1990	EP	0303725 A1	22-02-1989
			AT	77427 T	15-07-1992
			DE	3779918 D1	23-07-1992
			ES	2032787 T3	01-03-1993
			FI	883737 A ,B,	20-02-1989
			KR	9615820 B1	21-11-1996
EP 0265323	A	27-04-1988	FR	2605123 A1	15-04-1988
			AT	74829 T	15-05-1992
			DE	3778288 D1	21-05-1992
			DK	529287 A	11-04-1988
			EP	0265323 A1	27-04-1988
			ES	2032463 T3	16-02-1993
			GR	3005186 T3	24-05-1993
			OA	8764 A	31-03-1989
			US	4874188 A	17-10-1989

EPC FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82