(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 689 068 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
09.03.2016 Bulletin 2016/10

(21) Numéro de dépôt: **12712756.1**

(22) Date de dépôt: **20.03.2012**

(51) Int Cl.:
D21H 21/18 *(2006.01)* ***D21H 25/18*** *(2006.01)*
D21H 27/00 *(2006.01)* ***D21H 17/20*** *(2006.01)*

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/IB2012/051333

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2012/127418 (27.09.2012 Gazette 2012/39)

(54) **SUPPORT D'INFORMATION OU PAPIER COMPORTANT UN MATÉRIAU AUTO-RÉPARANT**
INFORMATIONSMEDIUM ODER PAPIER MIT EINEM SELBSTREPARIERENDEN MATERIAL
INFORMATION SUPPORT OR PAPER COMPRISING A SELF-HEALING MATERIAL

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

(30) Priorité: **21.03.2011 FR 1152294**

(43) Date de publication de la demande:
29.01.2014 Bulletin 2014/05

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

(72) Inventeur: **SARRAZIN, Pierre**
FR-38620 Saint Geoire en Valdaine (FR)

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

(56) Documents cités:
DE-A1-102008 054 974
US-A1- 2006 188 699
US-A1- 2008 207 793
US-A1- 2009 000 519

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).

EP 2 689 068 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

[0001] La présente invention concerne les supports d'information, notamment destinés à être manipulés fréquemment, et plus particulièrement les supports comprenant un substrat, notamment fibreux, et par exemple destinés à la fabrication de documents de sécurité ou de valeur tels que des billets de banque, ainsi que les procédés de fabrication de tels papiers et documents.

[0002] Les billets de banque sont exposés durant leur vie à de nombreuses manipulations et par conséquent à des dégradations physiques et chimiques ainsi qu'à des risques de salissures. Afin de leur conférer une meilleure résistance à ces dégradations et une haute durabilité, le substrat fibreux est protégé par une ou plusieurs couches d'un revêtement protecteur ayant de plus un effet barrière vis-à-vis des salissures. Par « salissures » on entend notamment des liquides aqueux ou oléagineux, ou encore des particules sub-millimétriques, ainsi que leurs mélanges.

[0003] Les dégradations physiques, notamment dues aux froissements, pliages ou tractions, d'un substrat tel que le papier utilisé pour la fabrication des billets, entraînent un changement structurel du substrat. Un support d'information soumis à ces dégradations subit une fragilisation de la surface du support d'information, par exemple d'un revêtement recouvrant le substrat. En particulier, un substrat fibreux soumis à ces dégradations de façon répétée subit un processus de déstructuration qui se caractérise notamment par un déliement des fibres du substrat. Il y a alors une augmentation significative de l'épaisseur du papier mais aussi de sa porosité, ce qui facilite la pénétration et l'accroche des salissures.

[0004] Des traitements à base de polymères filmogènes, par exemple de l'alcool polyvinylique (PVA) et/ou du polyuréthane (PU), comme décrit dans les publications EP 1 319 104 ou EP 0 514 455 permettent, entre autres, de réduire les effets de ces dégradations sur la porosité du substrat fibreux et ainsi d'augmenter la durabilité du papier.

[0005] Le choix du revêtement protecteur est complexe, car celui-ci doit assurer à la fois une fonction barrière et ne pas nuire outre mesure à l'imprimabilité du papier au cours de la fabrication des billets.

[0006] De nombreux revêtements protecteurs ont déjà été divulgués dans l'art antérieur.

[0007] Le brevet EP 514 455 B1 divulgue ainsi d'améliorer la résistance à la circulation de billets de banque en imprégnant le substrat fibreux, avant l'impression, d'une composition qui contient un ou plusieurs liants choisis pour leurs caractéristiques mécaniques.

[0008] Selon ce brevet, au moins l'une des faces du substrat fibreux est traitée par une composition comprenant une ou plusieurs charges choisies parmi les charges minérales et/ou les pigments plastiques de couchage, et au moins un liant élastomère en une quantité supérieure à 25 parties pour 100 parties de charge en poids sec. Le liant élastomère peut être choisi dans le groupe formé par les dispersions aqueuses de polyuréthane, de copolymère d'acrylate, de copolymère styrène butadiène éventuellement carboxylé, de polymères dont l'un des monomères est l'acrylonitrile ou l'isoprène ou le néoprène, ou leurs mélanges. De préférence, un polyuréthane est utilisé. La charge est de préférence minérale, choisie parmi les silices ou les kaolins.

[0009] WO 96/28610 divulgue l'application d'une composition liquide à base de polyuréthane sur un substrat fibreux, afin de former un revêtement protecteur.

[0010] US 2006/0127649 indique que l'application d'une composition liquide permet d'obtenir une meilleure résistance aux salissures mais n'améliore pas la stabilité mécanique du substrat.

[0011] La demande US 2004/0023008 A1 divulgue un papier de sécurité destiné à la fabrication de billets de banque. Le papier comporte un substrat fibreux qui est revêtu sur l'une au moins de ses faces d'une couche de protection transparente ou translucide comportant de la silice colloïdale et au moins un liant élastomérique transparent ou translucide.

[0012] La publication WO 2008/054580 A1 divulgue un procédé pour conférer à un substrat fibreux une résistance à l'humidité et aux salissures, consistant à imprégner le substrat sur deux faces opposées avec une composition aqueuse comportant une ou plusieurs résines thermoplastiques.

[0013] US 1 499 235 divulgue d'améliorer la résistance à la circulation d'un billet de banque en imprégnant le substrat fibreux d'un latex comportant un copolymère à base de styrène carboxylé et de butadiène.

[0014] Le brevet EP 815 321 B1 divulgue un papier destiné à la fabrication de billets de banque, dans lequel une dispersion aqueuse de polyuréthane est déposée sur le substrat fibreux, cette dispersion de polyuréthane étant dépourvue de charges et transparente.

[0015] Même si les papiers ainsi traités présentent une meilleure durabilité, celle-ci gagnerait à être encore améliorée. En effet, lors de contraintes mécaniques répétées, la structure fibreuse et le revêtement protecteur s'endommagent quand même de façon permanente et suffisamment pour générer une porosité qui permet aux salissures de s'insérer dans le substrat.

[0016] Il existe ainsi un besoin pour améliorer encore la durabilité des supports d'information ou de valeur vis-à-vis des agressions mécaniques, notamment du froissement.

[0017] L'invention répond à ce besoin grâce à un support d'information, document de sécurité ou de valeur, ou à un papier destiné à la fabrication d'un tel support d'information, selon la revendication 1.

[0018] Par « matériau auto-réparant », il faut comprendre un matériau, notamment polymérique, capable de lui-même

ou sous l'effet d'un stimulus énergétique, par exemple mécanique, lumineux et/ou thermique, de se restructurer localement, notamment par réorganisation structurelle du matériau ou par une réaction chimique, de façon à réduire les effets d'un endommagement lié à une agression mécanique.

[0019] Grâce à l'invention, la durabilité du support d'information est améliorée. L'invention permet notamment d'améliorer la résistance aux contraintes mécaniques par une restructuration du matériau auto-réparant dès l'apparition des dégradations dues aux dites contraintes.

[0020] La restructuration du matériau auto-réparant a notamment lieu à la surface du support d'information ou au moins partiellement au sein du substrat dans une zone proche de la surface du substrat dudit support d'information.

[0021] Les contraintes successives subies par le support selon l'art antérieur entraînent des dégradations successives et permanentes du substrat, notamment fibreux, et du revêtement protecteur qui vont progressivement conduire à l'obtention d'une porosité non nulle puis à une augmentation de porosité, et par conséquent permettre la pénétration des salissures dans le substrat du support d'information et à l'accroche des salissures sur le support d'information.

[0022] A contrario, le matériau auto-réparant d'un support selon l'invention se restructure dès l'apparition des dégradations successives qui de ce fait ne sont pas permanentes. La restructuration du matériau auto-réparant empêche par conséquent l'effet cumulatif des dégradations successives sur la porosité et tend à maintenir une porosité faible, voire nulle, malgré les contraintes successives subies par le support d'information. En particulier, ladite restructuration peut tendre à maintenir des propriétés hydrophobes et oléophobes du support d'information.

[0023] Avantageusement, la réparation permet au document de conserver une porosité nulle (0 mL/min selon la norme ISO 5636-3) durant sa durée de vie, et donc d'éviter l'insertion de salissures dans les porosités créées par les contraintes mécaniques successives ainsi que leur accroche sur les dégradations successives du support d'information, par exemple dues aux froissements.

[0024] De plus, le matériau auto-réparant peut assurer une protection de la surface du document et la conservation d'un aspect de surface plat et propre, car les agressions superficielles, notamment les rayures, tendent à disparaître sous l'effet de la restructuration du matériau auto-réparant.

[0025] L'invention s'applique notamment aux supports d'information comprenant un substrat à base de matière thermoplastique, par exemple une feuille de Polyart® commercialisée par la société Arjobex. Le substrat peut comporter une couche de coeur et au moins une couche de peau recouvrant la couche de coeur, la couche de coeur étant plus éloignée de la surface que la couche de peau. La couche de coeur peut comporter, comme dans le cas du Polyart®, des vides. La couche de coeur peut être prise en sandwich entre deux couches de peau. Le substrat peut être tel que revendiqué dans les brevets EP 0 470 760 B1 et EP 0 703 071 B1. La couche de coeur peut être à base de polyéthylène, étiré de façon à générer des vides. Les couches de peau peuvent être coextrudées avec la couche de coeur.

[0026] L'invention s'applique plus préférentiellement mais non exclusivement aux supports comportant un substrat, de préférence fibreux, tels que les billets de banque et papiers destinés à leur fabrication.

[0027] Le substrat fibreux comporte de préférence des fibres cellulosiques.

[0028] En particulier, dans le cas où le matériau auto-réparant est situé entre les fibres d'un substrat fibreux, le matériau auto-réparant permet de réparer les dégradations successives subies par le substrat dès leur apparition. Ainsi le matériau auto-réparant se restructure spontanément de façon à compenser les dégradations internes du substrat fibreux.

[0029] Dans un exemple de mise en oeuvre de l'invention, le matériau auto-réparant recouvre au moins une face du substrat et de préférence ses deux faces. Ainsi, le substrat est avantageusement pris en sandwich entre deux couches de matériau auto-réparant.

[0030] En particulier, le revêtement de matériau auto-réparant recouvrant le substrat forme une couche au moins en partie superficielle, notamment totalement superficielle, et s'auto-répare dès l'apparition des dégradations successives. Lesdites dégradations successives peuvent notamment être des ruptures, rayures, impacts ou détériorations du revêtement, et elles sont en particulier dues à des froissements, pliages ou impacts ponctuels, ou encore à des phénomènes d'abrasion.

[0031] Ainsi, le support d'information selon l'invention comporte de préférence au moins un revêtement du matériau auto-réparant sous la forme d'un film recouvrant le substrat. Le substrat s'étend dans un exemple de mise en oeuvre entre deux films du matériau auto-réparant. Lorsque le matériau auto-réparant forme un film, l'épaisseur de ce dernier est de préférence comprise entre 1 μm et 15 μm, mieux 5 et 8 μm.

[0032] Selon une variante, le matériau auto-réparant, notamment le revêtement de matériau auto-réparant, pénètre, au moins partiellement, dans le substrat du support d'information, notamment dans une zone proche de la surface.

[0033] Plusieurs types de matériaux auto-réparants existent, qui peuvent être utilisés dans le cadre de l'invention.

[0034] Le matériau auto-réparant peut nécessiter un stimulus énergétique, notamment mécanique, thermique et/ou lumineux, notamment UV, pour s'auto-réparer. Il peut aussi, selon le choix qui est fait du matériau auto-réparant, s'auto-réparer sans apport d'énergie, à température ambiante. L'auto-réparation a par exemple lieu en moins de trente minutes à température ambiante (entre 20 et 25°C).

[0035] Par température ambiante on entend notamment la température courante moyenne du lieu de circulation et/ou de fabrication et/ou de stockage dudit substrat comprenant le matériau auto-réparant. Cette température est par exemple

comprise entre 20 et 25°C.

[0036] L'invention a encore pour objet un procédé de traitement d'un support d'information usagé selon la revendication 10.

[0037] L'exposition au stimulus a par exemple lieu au sein d'une installation de tri destinée à éliminer des documents ne présentant plus certaines caractéristiques de circulation requises. Les documents passent par exemple entre des rouleaux chauffés, sont conditionnés dans des conditions de températures et/ou d'humidité adéquates, et/ou sont exposés à une lumière intense, par exemple UV.

[0038] Le cas échéant, une pression est exercée sur le matériau auto-réparant afin de faciliter le contact entre des zones écartées et favoriser l'action réparatrice.

[0039] L'invention a encore pour objet un procédé de fabrication d'un support d'information selon la revendication 11.

[0040] Le procédé comprend par exemple la formation d'un revêtement, notamment d'un film homogène ou d'une couche superficielle, sur les deux faces du substrat à partir d'une solution base solvant ou d'une dispersion base aqueuse d'un polymère auto-réparant, par exemple par un traitement d'imprégnation, de surfaçage, d'encollage, d'enduction, d'impression, de dépose et/ou de couchage, ou la complexation sur les deux faces du substrat d'un film d'un polymère auto-réparant préalablement formé. Le procédé peut avoir lieu en ligne, à la sortie d'une machine papetière, ou, en variante, le substrat fibreux peut être fabriqué puis stocké, et ultérieurement déroulé et revêtu du matériau auto-réparant.

[0041] Une combinaison des procédés précédemment cités peut être utilisée pour appliquer des revêtements successifs. En particulier une imprégnation, par exemple au moyen d'une presse encolleuse (« size press »), suivie d'un couchage, peut être mise en oeuvre.

[0042] Tous les procédés de formation du revêtement précédemment cités peuvent permettre la formation d'un film homogène ou d'une couche superficielle qui s'auto-répare dès l'apparition des dégradations successives, comme décrit précédemment.

[0043] En particulier, les procédés d'imprégnation, de surfaçage ou d'encollage appliqués à un substrat fibreux peuvent permettre l'application du matériau auto-réparant au moins en partie au sein du substrat fibreux de façon à compenser les dégradations internes subies par le support, comme décrit précédemment.

[0044] En particulier, la quantité de matériau auto-réparant sur ou dans le substrat est comprise entre 1 et 20 g/m^2, de préférence entre 1 et 5 g/m^2.

[0045] Le procédé peut comporter des étapes d'application sur le substrat d'au moins une couche formant barrière et/ou d'une couche d'imprimabilité, avant ou après le dépôt du matériau auto-réparant.

[0046] Selon une variante de l'invention, le matériau auto-réparant est imprimable et/ou présente des propriétés barrières, et notamment ledit matériau auto-réparant est hydrophobe et/ou oléophobe.

[0047] Selon un exemple de mise en oeuvre de l'invention, on expose le substrat à une composition pour réaliser une couche formant barrière, on revêt celle-ci d'une couche de matériau auto-réparant, puis on dépose éventuellement une couche d'imprimabilité sur la couche de matériau auto-réparant.

[0048] Avant l'application de la couche formant barrière ou du matériau auto-réparant, le substrat peut être pré-traité, par exemple par imprégnation ou pré-encollage de façon à en diminuer la porosité, par exemple par une composition à base de PVA ou de tout autre liant.

[0049] Toutes les couches, notamment celles d'imprégnation, de pré-encollage, formant barrière et/ou d'imprimabilité, du support d'information ou du papier destiné à la fabrication de celui-ci peuvent être appliquées selon les procédés et par les outils classiquement utilisés dans le domaine papetier, notamment par les traitements d'imprégnation, de surfaçage, d'encollage, de dépose et/ou de couchage.

[0050] La couche formant barrière est appliquée de préférence par imprégnation ou surfaçage. La couche d'imprimabilité est appliquée de préférence par surfaçage, couchage ou enduction. Lorsque la couche de matériau auto-réparant est appliquée à l'état fluide, elle l'est de préférence par surfaçage, couchage, impression ou enduction.

Matériau auto-réparant

[0051] Des matériaux dits auto-réparants (en anglais « Self-healing », « Self-Repairing », « Self-Restoring » ou « Self-Mendable ») sont déjà connus dans d'autres applications. Ce sont principalement des revêtements filmogènes à base polymérique employés pour la protection contre des agressions extérieures dans les domaines de l'automobile (peinture de carrosserie), de l'électronique (protection de gaine électrique) ou du bâtiment (renfort ciment).

[0052] La publication « self-healing and self-mendable polymers » Jay A. Syrett, C. Remzi Becer and David M. Haddleton, Polym. Chem. 2010, 1, 978-987, divulgue des exemples de matériaux auto-réparants pouvant convenir à l'invention.

Matériaux auto-réparants de type réversible

[0053] Le matériau auto-réparant est de type réversible, car avec un matériau auto-réparant de type irréversible, la

capacité du matériau à s'auto-réparer peut diminuer avec le temps, étant donné que l'auto-réparation peut résulter de réactions chimiques qui aboutissent à des liaisons covalentes stables. Dans ce cas, au cours du temps, la capacité de formation de ces liaisons diminue. Il peut, en variante, y avoir un épuisement progressif en produit actif au sein de la matrice. Par exemple, dans le cas de l'utilisation de microcapsules, leur nombre diminue au fur et à mesure des agressions extérieures.

[0054] Par « auto-réparation réversible », on entend une auto-réparation qui pourra efficacement avoir lieu de manière répétée sur une zone ciblée du substrat ayant subi des agressions successives, notamment espacées dans le temps, la capacité d'autoréparation étant de préférence sensiblement constante pour différentes agressions successives.

[0055] Les systèmes dit réversibles sont généralement basés sur l'établissement soit de liaisons covalentes par exemple par des réactions de Diels-Alder et retro Diels-Alder, soit d'interactions non covalentes (liaisons faibles) telles que des liaisons hydrogène, des liaisons ioniques, des liaisons de coordination (type métal-ligand) ou interaction de type « Π-Π stacking ». Les liaisons covalentes ou interactions non-covalentes peuvent être déclenchées sous l'action d'une source énergétique telle que chaleur, irradiation, traction, compression ou électrochimie.

Système réversible à liaisons non covalentes

[0056] Les systèmes formant des liaisons covalentes nécessitent un apport énergétique, par exemple thermique pour les réactions de Diels-Alder, pour casser et reformer des liaisons covalentes.

[0057] Par opposition à ceux-ci, les systèmes qui mettent à profit des liaisons non covalentes comme les liaisons de type ionique, coordination métallique et les liaisons hydrogène permettent d'accéder à des assemblages avec une énergie beaucoup plus réduite.

[0058] Au regard de cet avantage, des matériaux auto-réparants de type réversible mais reposant sur la génération de liaisons non covalentes ont été développés.

[0059] A titre illustratif des composés convenant à la formation de tels matériaux peuvent notamment être cités les élastomères interagissant par des liaisons supramoléculaires, les élastomères réticulant via la formation de liaison hydrogène, et tout particulièrement les polymères à chaînes mobiles et les polymères thermoplastiques ioniques dits encore ionomères.

[0060] De plus, certains de ces composés, notamment à base acrylique ou uréthane, présentent des propriétés anti-salissures intrinsèques, en raison par exemple de leur caractère hydrophobe ou oléophobe.

1 - Ionomères

[0061] Les ionomères sont des élastomères thermoplastiques disposant de charges ioniques dans leur structure. Plus précisément, il s'agit le plus souvent de chaînes hydrocarbonées portant des fonctions acides qui sont en totalité ou partiellement neutralisées par des sels d'ammonium quaternaires ou métalliques. Les charges ainsi créées forment des clusters ioniques qui réticulent par interactions électrostatiques les chaînes hydrocarbonées entre elles. Lors de l'agression mécanique, cette réticulation est endommagée mais peut se reformer rapidement à température ambiante grâce à l'attraction électrostatique des groupements chargés.

[0062] La demande US20100174041 décrit un exemple de matériau auto-réparant de ce type.

[0063] Le Surlyn®, en particulier les références 8940 et 8140, de la société DuPont est un exemple commercial.

2 - Polymère à chaînes mobiles

[0064] Le mécanisme d'auto-réparation est dans ce cas basé sur une diffusion moléculaire des chaînes mobiles de polymère fixées sur la structure principale de ce polymère. Après diffusion des chaînes mobiles l'auto-réparation est complétée par des interactions chimiques ou physiques du polymère avec les chaînes mobiles. Un polymère à chaînes mobiles, peut notamment être un polymère à faible température de transition vitreuse Tg, notamment inférieure ou égale à 20 °C. La température de transition vitreuse Tg est mesurée selon la norme ISO 11357-2. Le mouvement des chaînes (« flowability ») d'un polymère de faible Tg peut faciliter la restructuration du polymère après détérioration suite à une agression mécanique. Lorsque le matériau est endommagé, les chaînes disposent d'une grande liberté de mouvement et tendent à retrouver leur place initiale. La durée nécessaire à la réparation diminue avec la température. Il est à noter que le mouvement de ces chaînes peut en outre être facilité par la présence de groupements répulsifs entre eux, par exemple fluoré ou siliconé, sur la structure principale du polymère.

[0065] Des polymères de ce type relevant de la famille des polyuréthanes et des acryliques peuvent convenir.

[0066] Les publications JP2008239722; WO200769765; EP1190424; US20020108774; KR20090109459 et WO9610595 divulguent de tels matériaux.

3 - Liaisons supramoléculaires

[0067] Ce type de composé est généralement figuré par des élastomères formant un réseau supramoléculaire et associés par des liaisons hydrogène, faibles et réversibles. Une fois mis en forme par moulage ou pressage, ces élastomères supramoléculaires présentent des surfaces faiblement autoadhésives. En revanche, le simple fait de mettre en contact les surfaces d'une fracture permet au matériau de se réparer et de retrouver ses propriétés mécaniques d'origine.

[0068] La réparation est obtenue via l'établissement de liaisons supramoléculaires par exemple de type liaison hydrogène ou encore de type « Π-Π stacking » via ou non la migration de monomères libres vers l'interface des deux parties de la déchirure.

[0069] On peut utiliser par exemple des polymères dont la structure chimique favorise les liaisons supramoléculaires, par exemple des polymères comportant des fonctions amine pour créer des liaisons hydrogène. Un exemple commercial de ce type de matériau est le polymère Reverlin™ de la société Arkema.

[0070] La demande CN 101671474 décrit également un exemple de matériau de ce type.

[0071] Le matériau auto-réparant peut comporter un polymère dont la structure chimique favorise les assemblages en feuillets par les cycles aromatiques via les doubles liaisons Π.

[0072] Par opposition aux ionomères et polymères à chaînes mobiles, ces composés bien que de mise en oeuvre aisée, ont toutefois l'inconvénient de requérir une action mécanique, par exemple une mise en contact des deux faces de la déchirure ou l'apposition d'une pression pour permettre la réparation.

[0073] Le matériau auto-réparant peut comporter un polymère dont la structure chimique favorise les assemblages en feuillets par les cycles aromatiques via les doubles liaisons Π.

Substrat fibreux

[0074] Un support d'information selon l'invention ou un papier destiné à la fabrication d'un tel support comporte de préférence un substrat fibreux. Un tel substrat est souple et serait, en l'absence de matériau auto-réparant, susceptible de se déstructurer, avec génération de porosité, sous l'action d'un froissement. Le substrat est alors qualifié de froissable.

[0075] Le substrat fibreux selon l'invention peut être d'origine naturelle ou synthétique.

[0076] Le substrat peut comporter des fibres cellulosiques, plus préférentiellement de coton, notamment lorsqu'il est destiné à la fabrication des billets de banque. D'autres fibres végétales de plantes annuelles pourront entrer dans la composition du substrat fibreux.

[0077] Le substrat fibreux comporte outre les fibres papetières tous additifs convenant à sa fabrication. En particulier, un substrat fibreux de nature principalement cellulosique pourra être renforcé par l'ajout de fibres synthétiques.

[0078] Le substrat peut ainsi comporter un mélange de fibres cellulosiques et synthétiques, avec de préférence moins de 30 % en masse de fibres synthétiques, par exemple 75 % en masse de cellulose et 25 % en masse de fibres synthétiques.

[0079] Le substrat peut comprendre des adjuvants, par exemple des agents de rétention, biocides, charges et pigments, lesquels sont en masse ou déposés par imprégnation, et des liants.

[0080] Le substrat peut subir tout traitement de surface, notamment un traitement de surfaçage, encollage, couchage, enduction, impression, dépôt, extrusion, lamination (complexage) ou imprégnation.

[0081] Le traitement peut être effectué par tout outil adapté, imprégnatrice, presse encolleuse (« size press »), coucheuse à racles, coucheuse à lame d'air, coucheuse rideau, extrudeuse, presse à lamination, héliogravure, sérigraphie...

[0082] Le substrat peut être exposé à diverses solutions de traitement, et en particulier à l'application d'une solution organique ou d'une dispersion aqueuse du matériau auto-réparant. Une dispersion aqueuse du matériau auto-réparant est préférée pour une meilleure compatibilité avec les procédés papetiers.

[0083] De préférence, le substrat fibreux est pré-traité, notamment par imprégnation, surfaçage ou encollage, avec une composition comprenant un liant permettant de réduire sa porosité, de préférence à base de polyvinyl alcool (PVA) comme détaillé plus loin. Ce pré-traitement est de préférence effectué avant l'application du matériau auto-réparant sur le substrat.

[0084] Le substrat fibreux peut présenter un ou plusieurs jets de papier assemblés à l'état humide.

[0085] Le substrat fibreux peut présenter, en tant que papier fini et sec, un grammage compris entre 30 et 180, de préférence entre 80 et 120 g/m^2 et une épaisseur comprise entre 30 et 180, de préférence entre 80 et 120 μm, avant et/ou après dépôt du matériau auto-réparant.

[0086] Le document, et notamment le substrat fibreux, peut comporter un ou plusieurs filigranes éventuels ainsi qu'un ou plusieurs autres éléments de sécurité.

Eléments de sécurité

[0087] Parmi les éléments de sécurité pouvant être incorporés dans le support d'informations, et notamment dans le papier destiné à la fabrication du support, certains sont détectables à l'oeil, en lumière du jour ou en lumière artificielle, sans utilisation d'un appareil particulier. Ces éléments de sécurité comportent par exemple des fibres ou planchettes colorées, des fils imprimés ou métallisés totalement ou partiellement. Ces éléments de sécurité sont dits de premier niveau.

[0088] D'autres types d'éléments de sécurité sont détectables seulement à l'aide d'un appareil relativement simple, tel qu'une lampe émettant dans l'ultraviolet (UV) ou l'infrarouge (IR). Ces éléments de sécurité comportent par exemple des fibres, des planchettes, des bandes, des fils ou des particules. Ces éléments de sécurité peuvent être visibles à l'oeil nu ou non, étant par exemple luminescents sous un éclairage d'une lampe de Wood émettant dans une longueur d'onde de 365 nm. Ces éléments de sécurité sont dits de deuxième niveau.

[0089] D'autres types d'éléments de sécurité nécessitent pour leur détection un appareil de détection plus sophistiqué. Ces éléments de sécurité sont par exemple capables de générer un signal spécifique lorsqu'ils sont soumis, de manière simultanée ou non, à une ou plusieurs sources d'excitation extérieure. La détection automatique du signal permet d'authentifier, le cas échéant, le support d'informations. Ces éléments de sécurité comportent par exemple des traceurs se présentant sous la forme de matières actives, de particules ou de fibres, capables de générer un signal spécifique lorsque ces traceurs sont soumis à une excitation optronique, électrique, magnétique ou électromagnétique. Ces éléments de sécurité sont dits de troisième niveau.

[0090] Des réactifs peuvent également être incorporés dans le support d'informations, notamment dans le papier destiné à la fabrication du support. Il s'agit par exemple de réactifs chimiques ou biochimiques d'infalsification et/ou d'authentification et/ou d'identification pouvant notamment réagir respectivement avec au moins un agent de falsification et/ou d'authentification et/ou d'identification.

[0091] Le ou les éléments de sécurité présents au sein du support d'informations, notamment du papier destiné à sa fabrication, peuvent présenter des caractéristiques de sécurité de premier, de deuxième ou de troisième niveau.

Couches additionnelles

[0092] Le support d'information peut comporter des couches additionnelles recouvrant le substrat, notamment fibreux.

Couche formant barrière

[0093] Si les propriétés « barrières » du matériau auto-réparant sont insuffisantes, il est possible d'appliquer une couche formant barrière (par exemple à base de PVA, PU...) entre le substrat et le matériau auto-réparant. La couche formant barrière est de préférence, de par la structure chimique du polymère utilisé pour la réalisation de cette couche, au moins hydrophobe et oléophobe et également filmogène, et peut faciliter le dépôt du matériau auto-réparant.

[0094] La couche formant barrière peut comporter tout polymère adapté à conférer des propriétés barrière au revêtement, afin de protéger le substrat fibreux des salissures.

[0095] La couche formant barrière est présente, de préférence, par face à raison de 1 à 24 g/m^2 en poids sec, mieux 1 à 15 g/m^2, encore mieux 2 à 5 g/m^2.

[0096] De préférence, le matériau utilisé pour la couche formant barrière et la quantité de couche formant barrière permettent d'atteindre des propriétés hydrophobes et/ou oléophobes telles que l'angle de contact d'une goutte, respectivement d'eau, d'hexadécane, de diiodométhane, d'éthylèneglycol et de glycérol, mesuré avec un goniomètre Digidrop, notamment commercialisé par GBX est supérieur à 90°, de préférence supérieur à 100°.

[0097] L'épaisseur par face de la couche formant barrière va par exemple de 1 à 24 μm, mieux de 1 à 15 μm, encore mieux de 2 à 7 μm.

[0098] La couche formant barrière est déposée de préférence sur chaque face à l'état liquide par enduction ou imprégnation, de préférence en ligne sur la machine à papier, de préférence à l'aide d'une imprégnatrice.

[0099] La couche formant barrière est initialement, de préférence, une préparation en phase aqueuse, notamment une émulsion ou une dispersion.

[0100] La couche formant barrière est de préférence à base de PU. En variante, un polymère acrylique ou styrénique peut être utilisé.

Exemple de couche formant barrière à base de PU (dit formule PU pour la suite)

[0101]

Composé	Fournisseur	Famille / Fonction	Quantité pour 100 g
Cromelastic SE871	Cromogenia Units	Polyuréthanne / Liant	38 g
Cab-O-Sperse PG002	Cabot	Silice colloïdale pyrogénée / Charge d'imprimabilité	59 g
Polyaziridine		Polyaziridine / Réticulant	3 g

Pré-traitement

[0102] De préférence, comme mentionné plus haut, le substrat fibreux est pré-traité, par exemple par imprégnation, surfaçage ou pré-encollage avant enduction, nouvelle imprégnation, surfaçage, couchage, extrusion, impression, dépôt ou complexage avec la composition destinée à former la couche formant barrière et/ou le matériau auto-réparant.

[0103] Le pré-traitement s'effectue de préférence avec un liant à base de PVA et un insolubilisant, par exemple de type polycarbodiimide. Le polyvinyl alcool est de préférence dissous dans l'eau à hauteur de 1 % à 10 % en masse, mieux entre 3 % et 6 %, avant imprégnation du substrat papier, et l'insolubilisant est de préférence dissous à hauteur de 0,05 à 1 % en masse avant imprégnation du substrat papier. D'autres liants peuvent être envisagés en complément ou en remplacement du PVA, comme les dispersions à base de polymères styréniques ou acryliques.

[0104] De préférence le pré-traitement est réalisé de manière à déposer une quantité de PVA comprise entre 2 et 3,5 g/m^2.

Couche d'imprimabilité externe

[0105] Si l'imprimabilité de la couche de matériau auto-réparant n'est pas suffisante, une couche d'imprimabilité externe peut être appliquée sur la couche du matériau auto-réparant.

[0106] Le support d'information peut ainsi comporter une couche d'imprimabilité externe, laquelle comporte avantageusement une charge, de préférence minérale, qui permet d'améliorer l'imprimabilité.

[0107] La couche d'imprimabilité externe est de préférence transparente ou translucide.

[0108] La charge minérale comporte avantageusement de la silice et/ou du kaolin et/ou du talc et/ou du carbonate de calcium. De préférence, la charge minérale est non opacifiante grâce à sa transparence naturelle et/ou ses dimensions de l'ordre du micron, notamment inférieures à 10 μm.

[0109] La couche d'imprimabilité externe comporte dans un exemple particulier de mise en oeuvre de l'invention une charge de particules polymériques, de préférence organique, par exemple une poudre de polyéthylène, de polyamide, de polypropylène, d'un polymère acrylique ou styrénique.

[0110] La couche d'imprimabilité externe peut être déposée au contact du matériau auto-réparant ou non.

[0111] Le dépôt de la couche d'imprimabilité externe a de préférence lieu sur les deux faces du substrat, en recouvrant le matériau auto-réparant.

[0112] On peut utiliser pour déposer la ou les couches d'imprimabilité externe tout système de couchage adapté, notamment de couchage deux faces (C-2-S). De préférence, on utilise un système de couchage à lame d'air. Le dépôt peut aussi être réalisé, entre autres, par couchage rideau, par couchage crayon, par couchage à l'aide de rouleaux, en particulier prédosés, gravés ou à transfert, ou encore par trempage, par imprégnation, par surfaçage, par enduction, par couchage, par héliogravure ou par pulvérisation.

[0113] La couche externe est initialement, de préférence, une préparation en phase aqueuse, notamment une émulsion ou une dispersion, par exemple.

[0114] Par exemple, du polyuréthane est appliqué, de préférence sous forme de dispersion aqueuse de particules de polyuréthane ou pro polyuréthane.

[0115] La composition destinée à former la couche externe peut comporter un réticulant choisi parmi les isocyanates, les carbodiimides ou les aziridines. Le réticulant peut être en une teneur massique, en poids sec, comprise entre 1 et 15 % mieux 1 à 3 %, par rapport au poids total de la composition avant couchage.

[0116] Exemple de couche d'imprimabilité externe : même formule PU que ci-dessus.

Moyens d'application

[0117] Lorsque le matériau auto-réparant est appliqué sous forme fluide, notamment de dispersion aqueuse ou solvant, on utilise de préférence des moyens de trempage, d'encollage, d'imprégnation, de surfaçage, de couchage, d'impression

ou d'enduction pour l'appliquer.

[0118] Pour appliquer la couche formant barrière on utilise de préférence, comme mentionné précédemment, une imprégnatrice en ligne, comportant notamment des rouleaux de prédosage, des rouleaux gravés, des rouleaux à transfert avant dosage en sortie.

[0119] Pour appliquer la couche externe d'imprimabilité, on utilise de préférence une coucheuse double face à lame d'air, par exemple de type TWIN™ ABC.

[0120] De plus, des unités de couchage simultanée par exemple de type TWIN™ ABC, ou à rouleaux, par exemple de type TWIN™ sizer Gravure ou TWIN™ Sizer HSM, peuvent être envisagées pour coucher les deux faces en un seul passage.

[0121] L'application de chaque couche, ou éventuellement de l'ensemble des couches, peut être suivie d'un séchage, par exemple par air chaud ou infrarouge, possiblement secondé par des rouleaux chauffeurs. La température de surface atteinte sera au minimum de 30 °C et au maximum de 180 °C, et ce en relation avec le temps de séjour du papier couché dans l'unité de chauffage.

[0122] Le matériau auto-réparant peut encore être appliqué sous forme de film déjà formé par complexage sur le substrat.

Exemples proposés

[0123] On a réalisé les exemples 1 à 3 ci-après à partir d'un substrat fibreux composé de fibres cellulosiques et synthétiques, à savoir de polyamide pour l'exemple 1 et l'exemple comparatif et de polyester pour l'exemple 2, à proportions respectives de 75 % et 25 % en masse. Le substrat fibreux contient les adjuvants conventionnels. Pour tous les exemples, le substrat fibreux est encollé à la sortie de la cuve de formation du papier par trempage dans un bain de PVA et d'insolubilisant dissous respectivement à 3 et 0,25 % en masse dans l'eau de façon à déposer 2 g/m^2 de PVA en poids sec.

[0124] Les caractéristiques des couches additionnelles déposées sur le substrat papetier et les propriétés obtenues sont détaillées ci-après.

[0125] Sur le dessin, les proportions réelles n'ont pas été respectées dans un souci de clarté.

Exemple 1 selon l'invention

[0126] On applique sur le substrat papetier pré-traité avec du PVA ci-dessus une dispersion aqueuse à 30 % de polymère auto-réparant à chaînes mobiles de type polyuréthane obtenu par un procédé tel que par exemple décrit dans la publication « Interdiffusion of dangling chains in weak gel and its application to self-repairing material » de Masayuki Yamaguchi, Susumu Ono et Kenzo Okamoto (Materials Science and Engineering B, vol.162, année 2009, pages 189-194).

[0127] Dans cet exemple, illustré à la figure 2, le substrat 11 pré-traité avec la couche 12 de PVA est ainsi protégé efficacement par la couche 14 de matériau auto-réparant.

[0128] Le test de porosité BENDTSEN avant et après froissement selon le test de froissement décrit ci-après donne 0 mL/min.

[0129] Selon une variante le substrat fibreux est remplacé par une feuille plastique de Polyart®.

Exemple 2 selon l'invention

[0130] Dans cet exemple, illustré à la figure 3, une couche formant barrière 17 de même formulation que celle donnée dans l'exemple 1 du brevet EP 514 455, est appliquée par surfaçage sur la couche 12 de pré-traitement à base de PVA. La couche de matériau auto-réparant Reverlink™ commercialisé par la société Arkema est déposée par héliogravure en milieu solvant éthyl méthyl cétone (MEK) sur la couche formant barrière 17 de façon à obtenir une couche de 5 g/m^2 par face de polymère auto-réparant.

[0131] La couche 14 de matériau auto-réparant est recouverte par une couche d'imprimabilité externe 16 selon la formule PU décrite précédemment.

[0132] Le test de froissement donne une porosité après froissement de 0 mL/min. Selon une variante le substrat est une feuille plastique de Polyart®.

Exemple comparatif

[0133] On enduit le substrat papetier pré-encollé de PVA ci-dessus, d'une couche à base de PU en une quantité de 5 g/m^2/face en poids sec. La couche à base de PU présente la formulation de l'exemple 2 du brevet EP 1 319 104, avec 39 % en masse en poids sec de polyuréthane.

[0134] On obtient la structure 10 illustrée en coupe de façon schématique et partielle à la figure 1, où le substrat 11 recouvert de la couche 12 de pré-encollage est protégé par la couche formant barrière 13 à base de PU.
[0135] Le test de froissement donne 0 mL/min avant froissement et 35 mL/min après.

Test de froissement

[0136] La porosité Bendtsen est mesurée selon la norme ISO 5636-3.
[0137] Le test de froissement permet de déterminer la résistance au froissement des papiers tels que les papiers à billets de banque et les papiers d'emballage.
[0138] L'appareil correspond à celui décrit par le NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (CARSON, F.T. SHAW, M.B. Wearing quality of expérimental currency type papers, J. Research NBS 36, 256-257 (1946) RP 1701).
[0139] L'appareil comprend :

a) un dispositif pour rouler l'éprouvette de papier en un cylindre. Ce dispositif est constitué d'un manchon fendu à l'intérieur duquel est placée une fourche mobile à deux dents.
b) un tube dont l'une des extrémités est pourvue d'un couvercle mobile.
c) un guide cylindre glissant à l'intérieur du tube.
d) un guide cylindrique permettant de maintenir à l'intérieur et en position verticale le piston dont la base inférieure repose à l'extrémité d'un levier. Le guide cylindrique est conçu de telle manière que le tube peut coulisser entre ce guide et le piston.
e) un levier monté sur un pivot.
f) un poids à l'extrémité du bras long du levier, opposée à celle du bras court qui supporte le piston.

[0140] La force de froissage est réglée par la position du poids sur le bras du levier, de manière à ce que la pression sur le piston soit de 10 kg/cm^2 $\pm$ 0,1 kg/ cm^2.
[0141] Les différentes pièces cylindriques : guide, tube, piston doivent pouvoir coulisser librement et notamment glisser sous leur poids.
[0142] Tube et piston étant en place dans le guide, le piston doit tomber ou se lever selon que l'on soulève ou que l'on rabaisse le poids à l'extrémité du levier.

Echantillonnage et conditionnement

[0143] L'échantillonnage et le conditionnement des éprouvettes se font selon les normes NFQ 03-009 et NFQ 03-010. Dans un but particulier, les éprouvettes peuvent être mesurées telles quelles. Etant donné que l'éprouvette est constamment manipulée, il est nécessaire, pour éviter des échanges d'humidité avec l'opérateur, que ce dernier porte des gants d'un matériau barrière à l'humidité, pendant la préparation des éprouvettes et l'exécution du test.

Préparation des éprouvettes

[0144] Des éprouvettes de 67 mm de côté sont découpées en utilisant un gabarit. Le sens marche est repéré sur chaque éprouvette.

Mode opératoire

[0145] L'entrefourche et les deux fentes du manchon étant alignées, introduire l'éprouvette selon le sens marche jusqu'à sa moitié, puis la rouler par rotation de la fourche.
[0146] Le tube, couvercle fermé, est alors glissé en continuité du manchon et l'éprouvette roulée y est transférée par un mouvement aller-retour de la fourche.
[0147] Le tube, tenu par le couvercle avec une main, est alors placé en position verticale sur le piston. Le froissage est effectué en pressant sur le couvercle jusqu'à ce que l'extrémité du bras long du levier se soulève au-dessus de sa position de repos. Il est important que la pression exercée soit suffisante pour lever le poids, mais ni trop forte ni trop rapide pour que le levier vienne en butée. Un moyen de contrôler l'effort est d'utiliser les deux mains l'une sur l'autre pour appuyer sur le couvercle.
[0148] Le couvercle est ouvert et l'éprouvette est froissée en forme de petit accordéon, et sortie du tube. Elle est remise plane en effectuant de la main de prudents étirements agir trop brutalement pourrait produire, sur le côté, des entailles qui conduiraient à la déchirure de l'éprouvette.
[0149] L'éprouvette redressée est présentée à nouveau pour roulage devant la fente du manchon mais tournée de 90° par rapport à la première introduction ; le cycle complet est répété.

[0150] On effectue ainsi huit cycles, avec rotation à chaque fois de 90°, et en retournant l'éprouvette après la quatrième fois.

[0151] On peut en particulier attendre un certain temps entre chaque cycle, par exemple trente minutes, pour permettre au matériau auto-réparant de se restructurer. Cela permet de se rapprocher des conditions de circulation réelles que cherche à reproduire le test de résistance au froissement. En effet, lors de la circulation des supports d'information, les contraintes sont appliquées de façon répétée mais épisodiquement.

Mesure de la résistance au froissement

[0152] La perméabilité à l'air de chaque éprouvette est mesurée avant et après froissage à l'aide d'un porosimètre BENDTSEN selon la norme ISO 5636-3.

[0153] La mesure devant être faite dans les mêmes conditions avant et après froissage, il est nécessaire dans les deux cas d'enlever la butée de la tête du porosimètre si la course normale est insuffisante pour pouvoir glisser l'éprouvette froissée.

[0154] Après froissage, la porosité est mesurée comme suit : chaque éprouvette est redressée jusqu'à ce qu'elle soit raisonnablement plane. Ceci peut-être facilement réalisé en tenant entre le pouce et l'index, l'éprouvette par deux côtés opposés puis en l'étirant en trois ou quatre endroits. Cette opération est répétée par les deux autres côtés ; faire cette opération en tout quatre fois est généralement suffisant pour obtenir une éprouvette suffisamment plane.

[0155] Afin de former sur l'éprouvette une surface circulaire dont la planéité soit telle que les fuites de surface soient négligeables face à la mesure de porosité, chaque éprouvette est introduite entre les mâchoires du dispositif de serrage d'un éclatomètre et l'on applique durant deux secondes une pression suffisante pour marquer le papier. La porosité est mesurée en s'assurant que la tête du porosimètre BENDTSEN est centrée sur la surface pressée à l'éclatomètre.

Fidélité

[0156] Le nombre d'éprouvettes à tester est fonction de l'échantillonnage étudié. La reproductibilité du test est telle qu'une éprouvette par feuille-échantillon est suffisante.

Autres tests

[0157] On peut utiliser d'autres méthodes permettant de mesurer la haute-durabilité d'un support d'information et en particulier la restructuration du matériau auto-réparant.

[0158] En particulier un support d'information de référence selon l'art antérieur et un support selon l'invention peuvent être soumis à des opérations de pliage, d'abrasion, de traction ou à des impacts. De même que précédemment on peut attendre un certain temps entre les différentes opérations auxquelles sont soumis les supports d'information.

[0159] La mesure peut être réalisée par mesure de la porosité comme décrit précédemment, ou par imagerie, notamment par microscopie, en particulier microscopie électronique à balayage, éventuellement couplée à un procédé de traitement d'image, afin de mesurer la détérioration du document et l'effet de restructuration apporté au support d'information selon l'invention par le matériau auto-réparant.

[0160] Lorsque le document comprend un revêtement du matériau auto-réparant, ladite mesure peut être réalisée par topographie, par exemple au moyen d'un appareil Altisurf commercialisé par la société Altimed. Dans ce cas on pourra vérifier la réparation ou non des dégradations du revêtement, respectivement selon l'invention ou selon l'art antérieur, par exemple grâce à une mesure de rugosité ou à un profil de surface

[0161] On a représenté à la figure 4 un billet de banque selon l'invention. Ce billet a été réalisé à partir d'un papier comportant un matériau auto-réparant selon l'invention.

[0162] Le billet présente au moins une impression 20, par exemple taille douce. Le billet comporte également au moins un élément de sécurité 21, par exemple un fil de sécurité visible dans des fenêtres.

[0163] L'invention n'est pas limitée aux exemples illustrés.

[0164] On peut remplacer les polymères auto-réparants des exemples 1 et 2 par les polymères Surlyn® 8940, 8920 ou 8140 de la société Dupont De Nemours.

[0165] L'invention s'applique à tous types de supports d'information, par exemple les livres, les documents d'identité, les cartes d'identité, passeports, titres de séjour, les billets de banque, en papier ou en matière plastique, les titres de transport, de paiement, d'accès à des manifestations sportives ou culturelles, les cartes à jouer, cette liste n'étant pas limitative.

[0166] L'expression « comportant un » est synonyme de « comportant au moins un ».

Revendications

1. Document de sécurité ou de valeur, ou papier destiné à la fabrication d'un tel document de sécurité ou de valeur, comportant un substrat et au moins un matériau auto-réparant, ledit matériau auto-réparant étant de type réversible sans formation de liaisons covalentes.

2. Document de sécurité ou de valeur, ou papier destiné à la fabrication d'un tel document de sécurité ou de valeur, selon la revendication précédente, comportant, en outre, une couche formant barrière (17), notamment hydrophobe et oléophobe, entre le matériau auto-réparant et le substrat, notamment fibreux.

3. Document ou papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, le substrat étant un substrat fibreux (11), de préférence comportant des fibres cellulosiques.

4. Document selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, le substrat étant en matière plastique, notamment en une matiere thermoplastique, de préférence comportant des vides.

5. Document ou papier selon la revendication 3, le matériau auto-réparant recouvrant au moins une face du substrat fibreux ou pénétrant, au moins partiellement dans le substrat, notamment à proximité de sa surface.

6. Document ou papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant un revêtement du matériau auto-réparant, sous la forme d'un film (14) recouvrant le substrat (11).

7. Document ou papier selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 6, le matériau auto-réparant comportant un polymère à chaînes mobiles.

8. Document ou papier selon l'une des revendications 1, 3 à 6 et 7, le matériau auto-réparant comportant un polymère de Tg inférieure ou égale à 20°C, ou au moins un ionomère, ou un polymère à liaisons supramoléculaires.

9. Document ou papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant une couche d'imprimabilité (16) déposée sur le matériau auto-réparant.

10. Procédé de traitement d'un document de sécurité ou de valeur usagé dans lequel un document tel que défini aux revendications 1 et 3 à 6 est exposé à un stimulus énergétique de façon à ce que le matériau auto-réparant puisse s'auto-réparer, l'exposition au stimulus ayant de préférence lieu au sein d'une installation de tri destinée à éliminer les documents ne présentant plus certaines caractéristiques de circulation requises.

11. Procédé de fabrication d'un document de sécurité ou de valeur ou d'un papier selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel un substrat, notamment fibreux, est revêtu d'un matériau auto-réparant.

Patentansprüche

1. Sicherheits- oder Wertdokument oder Papier zur Herstellung eines solchen Sicherheits- oder Wertdokuments, umfassend ein Substrat und mindestens ein selbstreparierendes Material, wobei das selbstreparierende Material vom reversiblen Typ ohne Bildung kovalenter Bindungen ist.

2. Sicherheits- oder Wertdokument oder Papier zur Herstellung eines solchen Sicherheits- oder Wertdokuments nach dem vorhergehenden Anspruch, ferner umfassend eine Schicht, die eine Barriere (17), insbesondere wasser- und ölabweisend, zwischen dem selbstreparierenden Material und dem Substrat, letzteres insbesondere faserig, bildet.

3. Dokument oder Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Substrat ein faseriges Substrat (11) ist und vorzugsweise Zellulosefasern umfasst.

4. Dokument nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Substrat aus Kunststoff, insbesondere einem thermoplastischen Material, ist und vorzugsweise Hohlräume aufweist.

5. Dokument oder Papier nach Anspruch 3, wobei das selbstreparierende Material mindestens eine Seite des faserigen Substrats bedeckt oder durchdringt, zumindest teilweise im Substrat, insbesondere in der Nähe seiner Oberfläche.

6. Dokument oder Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend eine Beschichtung mit selbstreparierendem Material in der Form eines das Substrat (11) bedeckenden Films (14).

7. Dokument oder Papier nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 6, wobei das selbstreparierende Material ein Polymer mit beweglichen Ketten aufweist.

8. Dokument oder Papier nach einem der Ansprüche 1, 3 bis 6 oder 7, wobei das selbstreparierende Material ein Polymer mit Tg unterhalb von oder gleich 20°C oder wenigstens ein Ionomer oder ein Polymer mit supramolekularen Bindungen aufweist.

9. Dokument oder Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend eine auf dem selbstreparierenden Material abgelagerte bedruckbare Schicht (16).

10. Verfahren zur Behandlung eines gebrauchten Sicherheits- oder Wertdokuments, bei dem ein in den Ansprüchen 1 oder 3 bis 6 definiertes Dokument einer solchen Energiestimulation ausgesetzt wird, dass sich das selbstreparierende Material selbst reparieren kann, wobei das Aussetzen einer Stimulation vorzugsweise innerhalb einer Sortieranlage stattfindet, die dazu ausgelegt ist, die Dokumente zu entfernen, die bestimmte erforderliche charakteristische Zirkulierungseigenschaften nicht mehr aufweisen.

11. Herstellungsverfahren für ein Sicherheits- oder Wertdokument oder ein Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem ein Substrat, insbesondere faserig, mit einem selbstreparierenden Material beschichtet wird.

Claims

1. Security document or document of value, or paper for the manufacture of such a security document or document of value, comprising a substrate and at least one self-healing material, said self-healing material being of the reversible type without formation of covalent bonds.

2. Security document or document of value, or paper for the manufacture of such a security document or document of value, according to the preceding claim, also comprising a layer forming a barrier (17), particularly a hydrophobic and oleophobic barrier, between the self-healing material and the substrate, particularly a fibrous substrate.

3. Document or paper according to any one of the preceding claims, the substrate being a fibrous substrate (11) preferably comprising cellulosic fibres.

4. Document according to any one of Claims 1 to 3, the substrate being of plastic material, particularly thermoplastic material, preferably containing voids.

5. Document or paper according to Claim 3, the self-healing material covering at least one face of the fibrous substrate or penetrating at least partially into the substrate, in particular close to its surface.

6. Document or paper according to any one of the preceding claims, comprising a coating of the self-healing material in the form of a film (14) covering the substrate (11).

7. Document or paper according to any one of Claims 1 and 3 to 6, the self-healing material comprising a polymer with mobile chains.

8. Document or paper according to any one of Claims 1, 3 to 6 and 7, the self-healing material comprising a polymer with a Tg less than or equal to 20°C, or at least one ionomer or polymer with supramolecular bonds.

9. Document or paper according to any one of the preceding claims, comprising a printable layer (16) deposited on to the self-healing material.

10. Process for treating a used security document or document of value wherein a document as defined in Claims 1 and 3 to 6 is exposed to an energetic stimulus so that the self-healing material can self-heal, the exposure to the stimulus preferably taking place within a sorting installation designed to reject documents not possessing certain characteristics required for circulation.

11. Process for the manufacture of a security document or document of value or paper according to any one of Claims 1 to 9 in which a substrate, particularly fibrous, is coated with self-healing material.

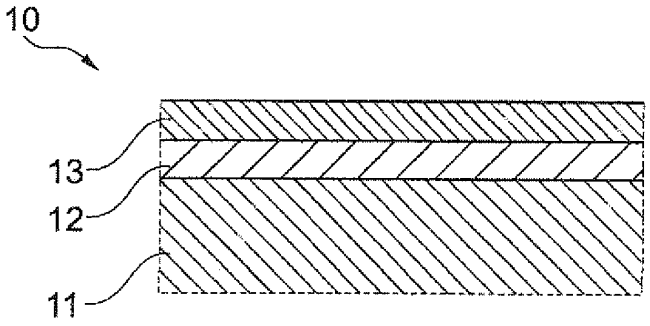


Fig. 1

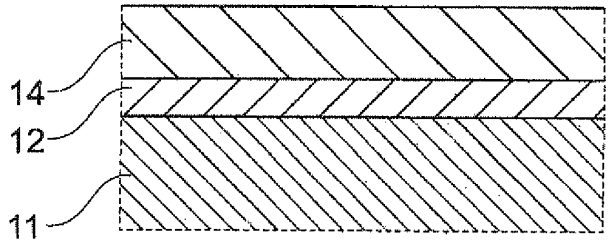


Fig. 2

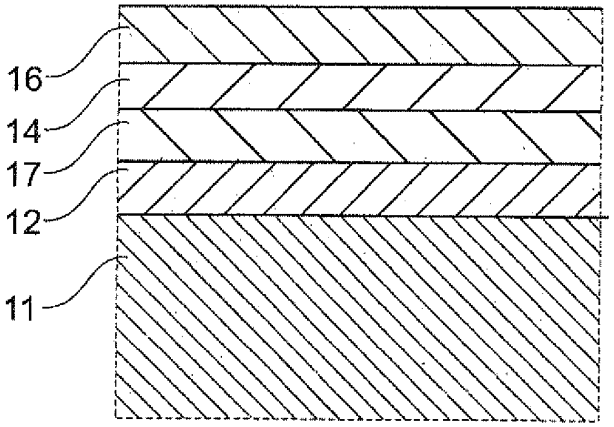


Fig. 3

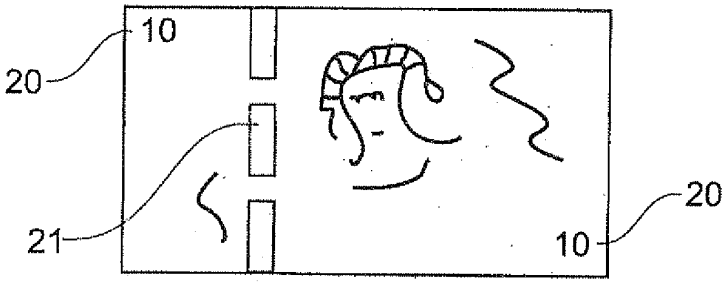


Fig. 4

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 **[0004] [0133]**
- EP 0514455 A **[0004]**
- EP 514455 B1 **[0007]**
- WO 9628610 A **[0009]**
- US 20060127649 A **[0010]**
- US 20040023008 A1 **[0011]**
- WO 2008054580 A1 **[0012]**
- US 1499235 A **[0013]**
- EP 815321 B1 **[0014]**
- EP 0470760 B1 **[0025]**
- EP 0703071 B1 **[0025]**
- US 20100174041 A **[0062]**
- JP 2008239722 B **[0066]**
- WO 200769765 A **[0066]**
- EP 1190424 A **[0066]**
- US 20020108774 A **[0066]**
- KR 20090109459 **[0066]**
- WO 9610595 A **[0066]**
- CN 101671474 **[0070]**
- EP 514455 A **[0130]**

Littérature non-brevet citée dans la description

- **JAY A. SYRETT ; C. REMZI BECER ; DAVID M. HADDLETON.** self-healing and self-mendable polymers. *Polym. Chem.,* 2010, vol. 1, 978-987 **[0052]**
- **MASAYUKI YAMAGUCHI ; SUSUMU ONO ; KENZO OKAMOTO.** Interdiffusion of dangling chains in weak gel and its application to self-repairing material. *Materials Science and Engineering B,* 2009, vol. 162, 189-194 **[0126]**
- **CARSON, F.T. ; SHAW, M.B.** Wearing quality of experimental currency type papers. *J. Research NBS,* 1946, vol. 36, 256-257 **[0138]**