



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1011817A4

NUMERO DE DEPOT : 09100085

Classif. Internat. : D21H

Date de délivrance le : 01 Février 2000

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 30 Janvier 1991 à 14H45 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ARJO WIGGINS S.A.
rue du Pont de Lodi 3, F-75006 Paris(FRANCE)

représenté(e)(s) par : DONNE Eddy, BUREAU M.F.J. BOCKSTAEL, Arenbergstraat, 13 - B
2000 ANTWERPEN.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, sur base de la demande divisionnaire issue de la demande initiale n° 8800982 déposée en date du 30/08/88, pour : SUPPORT POUR IMPRESSION, ECRITURE AUTHENTIFIABLE PAR LA CHALEUR ET INFALSIFIABLE PAR AGENT CHIMIQUE.

PRIORITE(S) 03.09.87 FR FRA 8712243

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 01 Février 2000
PAR DELEGATION SPECIALE :


PETIT M.
Conseiller adjoint

SUPPORT POUR IMPRESSION, ECRITURE AUTHENTIFIABLE PAR LA CHALEUR ET INFALSIFIABLE PAR AGENT CHIMIQUE

La présente invention concerne un support pour impression écriture, notamment du papier, réagissant à une éventuelle falsification par agent chimique et authentifiable par la chaleur.

Elle concerne surtout le domaine des papiers de sécurité utilisables, pour la réalisation de pièces de paiement manuscrites et de documents officiels tels que, notamment, chèques, papier monnaie, bons de Caisse d'Epargne, livrets de compte, livres d'écritures comptables, titres, papiers timbrés, actes notariés, titres de transport et, de façon générale, tous papiers de sécurité et moyens de sécurité comparables tels que cartes de crédit, etc...

Pour tous ces papiers de sécurité, il est nécessaire de se prémunir contre toute tentative de falsification de l'écriture ou cachet porté sur ces dits papiers. La falsification peut être mécanique (gommage ou grattage) ou chimique : à l'aide d'agents chimiques permettant d'éliminer proprement les encres colorées actuellement employées pour l'écriture manuscrite ou l'impression par tampons encreurs.

Les papiers de sécurité connus peuvent, outre le filigrane et autres éléments de sécurité physiques, tels que fils, fibres, etc... contenir certains réactifs apportant une sensibilisation aux agents chimiques qui peuvent être utilisés pour falsifier les écritures en décolorant chimiquement les encres. On a par exemple déjà proposé des papiers contenant des réactifs chimiques aux agents chimiques de falsification tels que acides, alcalis, agents décolorants chlorés tels que l'eau de chlore et l'eau de javel, crayons effaceurs d'encres (documents ARJOMARI FR-A-2 365 656, FR-A-2 399 505, FR-A-2 402 739, documents Papeteries de VOIRON et des Gorges FR-A-2 406 027) et agents oxydants réducteurs utilisés dans les effaceurs type "CORECTOR" R (document ARJOMARI EP-A-174 885).

En outre, la plupart des papiers de sécurité disponibles

sur le marché ne possèdent pas de procédé d'authentification simple et réversible cumulable avec une protection contre les falsifications.

On a décrit l'utilisation de la thermochromie pour l'authentification des papiers de sécurité dans le document DE-A-1 228 972 et le document AT-A-362 658. Mais ces procédés mettaient en oeuvre des produits peu courants, coûteux et d'utilisation difficile en papeterie. Le document GB-A-1 565 243 décrit une authentification par thermochromie à l'aide de substances thermochromiques et thermomagnétiques. Par ailleurs, on a décrit dans le document Aussedat-Rey FR-A-2 597 897 un papier de sécurité authentifiable par thermochromie contenant un violet lactone et un acide organique. Mais un tel papier a tendance à se colorer dans le temps.

De plus, la protection du papier contre les contrefaçons doit conserver le caractère non fluorescent du papier. En effet, la fluorescence constitue une limitation de la sécurité de ces papiers, car la non fluorescence est un signe de reconnaissance très souvent utilisé, notamment au niveau des banques et dans le grand public. On sait que les papiers, notamment pour impression-écriture, sont pratiquement toujours fluorescents, la fluorescence étant due à des adjuvants améliorant la blancheur du papier.

Etant donné que l'approvisionnement en papier impression écriture non fluorescent est très surveillé, les contrefacteurs, à moins de pouvoir détourner du papier non fluorescent, auront toute chance d'utiliser un papier fluorescent. Un papier non fluorescent constitue donc une prévention très efficace de la contrefaçon et, lorsque l'on travaille sur un tel papier que l'on est parvenu à rendre non fluorescent, il est évidemment essentiel que les agents de sécurité incorporés dans le papier n'apportent pas par eux-mêmes la caractéristique de fluorescence que l'on était parvenu à éviter.

Parmi tous ces agents de falsification, le bisulfite de sodium est un agent réducteur efficace dans l'effaçage : il est utilisé dans les effaceurs type CORECTOR R et peut être très

efficace pour estomper ou faire disparaître les taches provoquées par les falsifications de papiers dits "infalsifiables".

On a décrit dans le document Verpackungs-Rundschau 11/1985 p.1250-1253, un procédé de contrôle du degré d'humidité de l'air. On utilise un papier buvard, donc extrêmement absorbant sur lequel on dépose un sel anhydre de chlorure de cobalt bleu. Lorsque le papier absorbe l'humidité de l'air, il devient rose. Ce papier ne doit pas être en contact avec la sueur des mains pour éviter une humidification intempestive.

Par ailleurs, on a décrit dans le document US-A-2 005 105 un papier réagissant aux agents blanchissants ou oxydants, ce papier étant traité avec une encre contenant du ferrocyanure de cobalt. Dans le document US-A-1 804 978 on a décrit un papier réagissant aux effaceurs d'encre, traité avec une solution contenant de l'eau, de l'alcool, de l'iode, du nitrate de cobalt et du thiosulfate de sodium.

Le document DE-A-42 260 décrit un papier réagissant aux effaceurs à base de chlore, ce papier étant traité par une encre contenant un oxyde de manganèse sulfaté ou du chlorure de cobalt.

Le document FR-A-1 509 715 décrit un papier destiné à réagir au bisulfite contenant du ferrocyanure de manganèse et un sel métallique insoluble dans l'eau et formant un ferrocyanure coloré. C'est ce ferrocyanure qui confère la coloration au papier par action du bisulfite. Le sel métallique peut être du sel de métal de transition.

Ainsi, d'après ces publications, les sels de métaux de transitions sont toujours utilisés en association avec d'autres sels pour obtenir soit une réaction aux agents blanchissants ou oxydants, soit une réaction au bisulfite. L'Homme du métier était donc conduit à associer les sels métalliques avec d'autres sels.

Un but de l'invention est donc l'obtention d'un support pour impression-écriture, de sécurité non fluorescent, authentifiable à la chaleur de façon réversible, grâce à une composition chimique ne modifiant pas notablement la coloration du papier et étant en outre compatible avec les autres réactifs

connus de sensibilisation aux acides, bases, oxydants, crayons effaceurs, solvants organiques.

Un autre but de l'invention est l'obtention d'un papier de sécurité, réagissant au bisulfite.

La demanderesse, au terme d'essais intensifs et prolongés, a finalement retenu que le but de l'invention pouvait être atteint en incorporant dans ou sur le support impression-écriture au moins un sel métallique coloré à l'état humide et d'une couleur différente à l'état sec, la quantité de sel par rapport au support, en poids sec, étant telle que la coloration du support n'est sensiblement pas affectée à température ambiante, et la coloration du support étant modifiée de façon réversible lorsqu'on élève la température du support.

De préférence, on incorpore des sels métalliques pouvant passer d'un état cristallin d'une couleur à un état cristallin d'une autre couleur et plus particulièrement les sels de cobalt, de degré d'oxydation 2 dans le papier. On introduit un sel de cobalt hydraté dans le support impression-écriture. Ce dernier étant de préférence du papier à base de fibres cellulosiques ou un support plastique revêtu d'une couche lui conférant la propriété de pouvoir être imprimé ou recevoir une écriture, il contient toujours de 5 à 7% d'eau après passage en sécherie. Etant donné que la quantité de sels de cobalt par rapport au support en poids sec est faible, c'est-à-dire entre 0,1 et 4% calculé sur la base du métal, le sel de cobalt reste à l'état hydraté, même après passage en sécherie de la feuille de papier ou support impression-écriture. Le chlorure de cobalt est alors rose. Mais sa quantité est suffisamment faible pour ne pas conférer de couleur au papier qui reste blanc.

En effet, les sels de cobalt de degré d'oxydation 2 sont généralement colorés, mais leur introduction dans le papier affecte peu la teinte originale du papier à siccité normale et n'apporte pas de fluorescence. Autour de 100°C, un tel papier prend une coloration bleue ou violette, qui s'estompe spontanément et rapidement quand le papier est remis en atmosphère ambiante. Ce phénomène de coloration, amené par la présence de sels de cobalt

de degré d'oxydation 2 dans le papier, n'est visible qu'à des températures élevées ; il n'est donc pas gênant dans les conditions quotidiennes d'utilisation de papiers de sécurité. Au contraire, cette coloration lors de la déshydratation du papier peut être utilisée comme système d'authentification à la chaleur, facile et non destructif, d'un papier de sécurité de ce type.

Le papier peut être authentifié par un chauffage ponctuel avec des machoires chauffantes, un souffle d'air chaud, un stylo chauffant.

Selon l'invention, on peut ajouter des sels dessicants, en particulier du chlorure de sodium, dans le papier, en abaissant la quantité d'eau disponible, ce qui permet d'abaisser le seuil de température de changement de coloration.

D'autre part, on a constaté de manière surprenante que l'addition de sels de cobalt dans le papier permet d'obtenir une réaction (donc une protection) avec plusieurs agents de falsification comme l'hypochlorite, les alcalis et le bisulfite de sodium. Cette réaction est obtenue en introduisant le sel de cobalt seul. Ainsi, l'invention permet d'obtenir un support impression-écriture, authentifiable à la chaleur et infalsifiable par agent chimique, en introduisant un composé unique dans le papier.

Selon l'invention, le papier peut avoir une composition fibreuse quelconque, purement cellulosique, ou partie synthétique, à partir de fibres synthétiques ou films synthétiques couchés, plus brièvement ci-après "papier", à laquelle on peut ajouter les adjuvants classiques de papeterie à savoir : charges minérales, agents de résistance divers, liants, résines, colorants de nuance, produits de collage neutre, acide ou basique, sulfate d'alumine pour collage acide ou réglage du pH, etc.

Les sels de cobalt étant généralement très solubles, l'introduction de ces produits selon l'invention peut se faire préférentiellement par imprégnation au moyen d'une presse encolleuse ou par couchage.

La réaction à la chaleur est perceptible à l'oeil nu à partir de 500 ppm de sel de cobalt de degré d'oxydation 2 dans le

papier, mais, pour une réactivité bien visible et rapide, des doses industrielles comprises entre 0,1% et 4% de cobalt de degré d'oxydation 2 sont plus adéquates.

Ces papiers peuvent également contenir dans leur masse, à l'état pigmentaire dispersé, des colorants insolubles dans l'eau mais organosolubles, de façon à préserver les écritures ou mentions portées sur ces papiers vis-à-vis de tentatives de falsification à l'aide de solvants organiques. De plus, ces papiers peuvent être filigranés ou contenir divers artifices destinés à en assurer la reconnaissance.

Ainsi, l'invention permet-elle de fabriquer un papier blanc, non fluorescent, authentifiable de façon réversible par la chaleur et qui développe en présence d'une tentative de falsification chimique des colorations décelables à l'oeil nu sur ce papier.

Le papier qui fait l'objet de la présente invention peut être imprimé par l'une quelconque des méthodes d'impression et est utilisable comme support d'écriture manuscrite lorsqu'on désire une permanence des mentions portées et une découverte d'éventuelles tentatives de falsification de ces écritures. Il est particulièrement intéressant de l'appliquer à la réalisation de pièces de paiement manuscrites non fluorescentes telles que chèques, bons de caisse, livrets de compte d'épargne, d'actes officiels, billets de banques, etc.

Bien que la plupart des papiers de sécurité utilisés soient blancs, on peut envisager d'incorporer également ce moyen d'infalsification dans un papier de sécurité non plus blanc, mais de couleur.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en diminuer la portée.

EXEMPLE 1

Sur un support papier impression-écriture est déposée en surface par une technique papetière classique (presse encolleuse) la solution aqueuse d'enduction comprenant par litre de liquide :

- 100 g d'amidon,

- 15g de chlorure de cobalt hexahydraté.

Le papier, s'il est porté localement autour de 100°C, prend une teinte bleue qui disparaît en quelques minutes à l'arrêt du chauffage.

On obtient un papier blanc qui réagit en orange au bisulfite de sodium ou à l'addition consécutive d'une solution de permanganate et de bisulfite de sodium.

EXEMPLE 2

Sur un support papier identique à l'exemple 1 est déposée en surface par une technique papetière classique (presse encolleuse) la solution aqueuse d'enduction comprenant par litre de liquide :

- 100 g d'amidon,
- 15 g de sulfate de cobalt hydraté.

On obtient des résultats similaires à l'exemple 1.

EXEMPLE 3

Même procédé et mêmes résultats qu'exemple 1 avec 18 g de nitrate de cobalt hydraté à la place du chlorure de cobalt.

EXEMPLE 4

Même procédé et mêmes résultats qu'exemple 1 avec 15 g d'acétate de cobalt tétrahydraté à la place du chlorure de cobalt.

EXEMPLE 5

Même procédé et mêmes résultats qu'exemple 1 avec 15 g d'acétyl acétonate de cobalt à la place du chlorure de cobalt.

EXEMPLE 6

Sur un support type billet de banque est déposée en surface par une technique papetière classique (presse encolleuse) la solution d'enduction comprenant par litre de liquide :

- 100 g d'alcool polyvinylique
- 30 g de chlorure de cobalt hexahydraté
- 10 g de chlorure de sodium.

On obtient un papier blanc. Ce papier prend une coloration bleue à partir de 80°C. Il est donc facilement authentifiable par chauffage ponctuel du papier. La réaction est réversible spontanément en quelques minutes. De plus, le papier

réagit fortement au bisulfite en orange.

EXEMPLE 7

Sur un support plastique en polyéthylène à haute densité est couchée par une technique papetière classique (lame trainante, lame d'air...) la sauce aqueuse de couchage comprenant par litre de liquide :

- 400 g de charges dispersées (kaolin, talc, carbonate)
- 200 g de latex
- 30 g de chlorure de cobalt hydraté.

Le plastique couché est blanc. A la chaleur, une coloration bleue très nette est visible.

R E V E N D I C A T I O N S.

1. Support pour impression-écriture réagissant au bisulfite de sodium caractérisé en ce qu'il contient un sel de cobalt au degré d'oxydation 2.
2. Support selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel de cobalt est un sel hydraté de cobalt.
3. Support selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le sel de cobalt est choisi dans le groupe comprenant le sulfate de cobalt, le chlorure de cobalt, l'acétate de cobalt, le nitrate de cobalt, l'acétylacétonate de cobalt.
4. Support selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce qu'il donne une coloration orange au bisulfite de sodium.
5. Support selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il contient 0,1 à 4% de cobalt hydraté au degré d'oxydation 2.
6. Procédé de protection contre la falsification chimique d'un support pour impression-écriture, caractérisé en ce qu'il consiste à introduire, dans ou sur la surface de support, un sel de cobalt hydraté au degré d'oxydation 2, de façon à obtenir une coloration orangée en présence de bisulfite de sodium.
7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que le sel de cobalt est déposé en surface dudit support par une technique papetière classique à partir d'une solution aqueuse d'enduction contenant ledit sel.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 4067
BE 9100085

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.6)
A	US 2 005 105 A (NEFF JOHN W) 18 juin 1935 ---		D21H21/46
A	US 1 804 978 A (GENOESE JOHN) 12 mai 1931 ---		
A	DE 42 260 C (ZEISS AUGUST) 4 février 1888 ---		
A	FR 1 509 715 A (THE INVERESK PAPER COMPANY LIMITED) 29 mars 1968 ---		
A	DE 29 09 731 A (OESTERR NATIONALBANK) 20 septembre 1979 -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.6)
			D21H B44F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 juin 1999		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
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

B0 4067
BE 9100085

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche 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.

17-06-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2005105 A	18-06-1935	AUCUN	
US 1804978 A	12-05-1931	AUCUN	
DE 42260 C		AUCUN	
FR 1509715 A	29-03-1968	AUCUN	
DE 2909731 A	20-09-1979	AT 362658 B	10-06-1981
		AT 183678 A	15-10-1980