

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
17 septembre 2015 (17.09.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/136431 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B42D 25/382 (2014.01) *C01B 33/22* (2006.01)
B42D 25/391 (2014.01) *C01B 33/38* (2006.01)
G07D 7/12 (2006.01) *C01B 33/20* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/IB2015/051723

(22) Date de dépôt international :

10 mars 2015 (10.03.2015)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1452110 13 mars 2014 (13.03.2014) FR

(71) Déposant : ARJOWIGGINS SECURITY [FR/FR]; 32 Avenue Pierre Grenier, F-92100 Boulogne Billancourt (FR).

(72) Inventeur : SARRAZIN, Pierre; Lotissement Les Balcons de la Valdaine 2, F-38620 Saint Geoire en Valdaine (FR).

(74) Mandataire : TANTY, François; Nony, 3 rue de Penhièvre, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) :

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : SAFETY DOCUMENT, AND SYNTHETIC PARTICLES

(54) Titre : DOCUMENT DE SECURITE ET PARTICULES SYNTHETIQUES

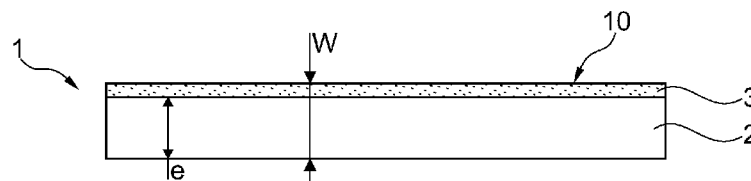


Fig. 1

(57) Abstract : The invention relates to a protected item (1) comprising synthetic silicate, particularly phyllosilicate, particles (10) that have a crystalline structure and are detectable via Raman spectroscopy and near-infrared spectroscopy.

(57) Abrégé : Article sécurisé (1) comportant des particules synthétiques silicatées (10) à structure cristalline, notamment phyllosilicatées, détectables par spectroscopies Raman et proche infrarouge.



WO 2015/136431 A1

Document de sécurité et particules synthétiques

La présente invention concerne l'utilisation, au sein de documents de sécurité, de particules détectables par spectroscopie, en particulier Raman et proche infrarouge, et l'authentification et/ou l'identification de tels documents.

5 Certains moyens de sécurisation, dits de deuxième ou troisième niveau, intégrés à un document de sécurité, sont 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, grâce à l'utilisation d'un appareil de détection adapté, permet d'authentifier et/ou d'identifier, le cas échéant, le document. Ces
10 moyens de sécurisation comportent par exemple des traceurs se présentant sous la forme de matières actives, de particules ou de fibres.

L'analyse par spectroscopie Raman permet d'identifier très précisément un composé cible. Chaque composé présente une signature spectrale Raman unique, ce qui n'est pas généralement le cas lors d'une analyse par spectrométrie dans l'infrarouge (FTIR)
15 ou l'ultra-violet (UV).

La technologie SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) permet de caractériser très rapidement des quantités très faibles de matière grâce à l'effet amplificateur, ou effet plasmonique, d'un métal placé à proximité de la cible. Le métal joue le rôle d'un miroir vis à vis des ondes électromagnétiques excitatrices et/ou diffusées
20 lors de l'analyse.

La technologie SERS est utilisée en biotechnologie pour l'analyse de très petites quantités de principe actif: un métal noble est déposé en couche fine, dite nanométrique, sur un support, par exemple du silicone. L'élément à analyser est déposé par la suite sur cette couche de métal avant d'être introduit dans un spectrophotomètre. Des
25 particules dites noyau/écorce sont synthétisées pour une utilisation in-vivo, le noyau étant le métal noble, l'écorce une couche protectrice contre des agressions extérieures, notamment chimiques, thermiques ou mécaniques. La molécule cible peut être piégée dans le noyau, dans l'écorce et/ou entre ces deux éléments. Ces particules peuvent ainsi présenter trois configurations différentes selon l'emplacement de la molécule cible. Cette
30 technique est par exemple décrite dans la demande internationale WO 2010/135351.

Il a déjà été proposé d'utiliser la technique de l'analyse Raman dans le domaine des documents de sécurité, notamment la technologie SERS dans des systèmes particuliers.

La demande de brevet US 2011/0226954 divulgue une marque de sécurité imprimée utilisant une encre pouvant comporter des nanotubes de carbone ou un nanocrystal, permettant une détection Raman.

La demande de brevet US 2011/043331 décrit un système d'identification comportant un élément métallique nanométrique associé avec un élément à réponse Raman ou un élément à réponse proche infrarouge. L'élément métallique n'a pas de réponse Raman ou proche infrarouge intrinsèque, mais sert à améliorer les effets d'analyse de ces deux réponses.

La demande de brevet US 2011/0049239 divulgue une méthode pour générer des séquences codées de points formés avec des substances ayant une réponse Raman, permettant notamment la protection de documents de sécurité. Un mélange de nanoagrégats métalliques et de substances ayant une réponse Raman est utilisé.

La demande internationale WO 2008/028476 décrit un document de sécurité, notamment un billet de banque, comportant des particules ayant une réponse SERS. Des particules métalliques sont disposées entre des couches incorporant des molécules cibles. Ces molécules cibles peuvent aussi être déposées à la surface de particules métalliques.

Il est connu des demandes de brevet EP 0 806 460 et US 2006/0038979 d'utiliser la technologie SERS dans un élément de sécurité, en lui incorporant une encre ou un vernis comportant des particules métalliques et des molécules cibles adsorbées à leur surface. Cette encre ou vernis peut être appliqué sur un élément de sécurité de type hologramme ou foil. L'incorporation des particules dans des encres ou vernis permet d'éviter une perte de qualité de l'effet Raman SERS, qui peut survenir lors d'une introduction directe des particules dans la masse de milieux diffusants tels que le papier ou le plastique.

La demande internationale WO 2012/164054 décrit, dans un document de sécurité, une détection par spectroscopie Raman utilisant les phénomènes d'agglomération et de dispersion de nanoparticules de composition bien précise, en particulier des particules de mullite, d'oxyde de cérium, de dioxyde de titane, de niobate de potassium et de sodium, d'oxyde de cobalt, et/ou de fer. Il est difficile de contrôler l'agglomération des

nanoparticules de façon reproductible, l'agglomération étant par définition un phénomène physico-chimique peu reproductible. Les composés utilisés dans cette demande sont en outre relativement rares et onéreux.

La synthèse de particules SERS à noyau, écorce et molécule cible demande une forte expertise afin de créer correctement les trois couches au sein de particules nanométriques. L'effet SERS est apporté principalement par des particules métalliques, qui peuvent être coûteuses et difficiles à synthétiser.

Par ailleurs, le talc naturel, appartenant à la famille des phyllosilicates, est un silicate de magnésium hydraté de formule $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Ces particules permettent une bonne réponse proche infrarouge, comme indiqué dans l'article « *Crystal-chemistry of talc : a near infrared (NIR) spectroscopy study* », American Mineralogist vol 89, 2004. Il est ainsi connu d'authentifier des documents de sécurité dans le proche infrarouge, en particulier en utilisant des particules de talc, notamment des demandes internationales WO 2005/034049 et WO 02/28954. Pour nombre d'applications, une pureté élevée, une finesse des particules de talc et de bonnes propriétés cristallines sont recherchées, car déterminantes pour la qualité du produit final. Le broyage du talc naturel ne permet pas de contrôler la pureté, la lamellarité et la taille des particules de talc obtenues. En outre, ce broyage entraîne irrémédiablement une amorphisation de celui-ci, ou au moins une diminution importante de sa cristallinité.

Il existe un besoin pour perfectionner encore les articles et documents sécurisés incorporant un élément détectable par spectroscopie Raman et/ou proche infrarouge, et les particules susceptibles d'être utilisées dans ce but.

L'invention répond à ce besoin grâce à un article sécurisé comportant des particules synthétiques silicatées à structure cristalline, notamment phyllosilicatées, détectables par spectroscopies Raman et proche infrarouge.

L'invention permet d'utiliser un seul composé procurant une double réponse spectroscopique unitaire, à la fois proche infrarouge et Raman, contrairement aux techniques connues, ce qui permet d'obtenir des réponses d'autant plus discriminantes et difficiles à reproduire.

Le contrôle de la synthèse chimique de particules synthétiques silicatées permet d'atteindre une gamme élargie de réponses spectroscopiques Raman et proche infrarouge uniques et donc de discriminer et identifier de manière unique un grand nombre

d'article de sécurité. Ceci n'est pas réalisable avec des particules silicatées naturelles, par exemple du talc naturel, car elles auront toujours la même réponse Raman et proche infrarouge.

L'authentification et/ou l'identification de l'article sécurisé par spectroscopie est ainsi très robuste. Les deux signatures Raman et proche infrarouge étant uniques, la combinaison de ces deux réponses est difficilement contrefaisable. Cela permet d'obtenir un élément de sécurité de troisième niveau, ou de deuxième niveau dans le cas où les appareils d'analyse spectroscopique utilisés sont portatifs.

L'utilisation de particules synthétiques silicatées permet en outre de simplifier l'obtention du composé à réponse spectroscopique, notamment Raman. L'utilisation de ces particules synthétiques permet de remédier aux inconvénients du broyage du talc naturel.

Particules synthétiques

Les phyllosilicates, qui sont des silicates lamellaires, sont constitués par un empilement irrégulier de feuillets élémentaires de structure cristalline, dont le nombre varie de quelques unités à quelques dizaines d'unités. Parmi les phyllosilicates, le groupe comprenant notamment le talc, le mica et la montmorillonite est caractérisé par le fait que chaque feuillet élémentaire est constitué par l'association de deux couches de tétraèdres situées de part et d'autre d'une couche d'octaèdres. Ce groupe correspond aux silicates 2/1.

Les particules selon l'invention ont des réponses Raman et proche infrarouge différentes des particules silicatées naturelles.

En excitation Raman, notamment à 785 nm, les particules synthétiques silicatées ne possèdent pas de luminescence, contrairement à d'autres composés, ce qui permet d'améliorer la qualité de la réponse Raman, la luminescence interférant fortement avec l'effet Raman.

L'obtention de particules synthétiques silicatées pouvant convenir à l'invention est décrite dans les demandes de brevet FR 2 903 680, FR 2 977 580 et FR 2 969 594.

Les particules synthétiques selon l'invention sont avantageusement issues d'un hydrogel précurseur desdites particules, réalisé par une réaction de co-précipitation et soumis à un traitement hydrothermal. La réaction de co-précipitation a de préférence lieu entre au moins un composé comprenant du silicium, notamment du métasilicate de sodium, et au moins un composé comprenant au moins un élément métallique, en présence d'au moins un sel carboxylate de formule R_2-COOM' dans laquelle :

- M' désigne un métal choisi dans le groupe formé de Na et K, et

- R₂ est choisi parmi H et les groupements alkyles comprenant moins de 5 atomes de carbone.

Le(s) sel(s) carboxylate(s) de formule R₂-COOM' peu(ven)t être présent(s) de façon à présenter, par rapport au silicium, un rapport molaire R₂-COOM'/Si compris entre 0,1 et 9.

Le composé comprenant au moins un élément métallique peut être un sel dicarboxylate de formule M(R₁-COO)₂ dans laquelle :

- R₁ est choisi parmi H et les groupements alkyles comprenant moins de 5 atomes de carbone, et

- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule Mg_{y(1)}Co_{y(2)}Zn_{y(3)}Cu_{y(4)}Mn_{y(5)}Fe_{y(6)}Ni_{y(7)}Cr_{y(8)}, chaque y(i) représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{(i=1:8)} y(i) = 1$.

Les groupements R1 et R2, pouvant être identiques, sont de préférence choisis dans le groupe formé de CH₃-, CH₃-CH₂- et CH₃-CH₂-CH₂-.

L'hydrogel précurseur desdites particules synthétiques est de préférence un hydrogel silico/germano-métallique de formule (Si_xGe_{1-x})₄M₃O₁₁, nH₂O, x étant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et n'étant relatif à un nombre de molécule(s) d'eau associée(s) audit hydrogel silico/germano-métallique.

Le traitement hydrothermal du précurseur des particules synthétiques peut être réalisé à une température comprise entre 150°C et 400°C. Ledit traitement hydrothermal peut être réalisé à une pression comprise entre 5 bars et 200 bars.

Les particules synthétiques sont avantageusement des particules minérales phyllosilicatées présentant au moins une phase non gonflante formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicates 2/1 et de formule chimique (Si_xGe_{1-x})₄M₃O₁₀(OH)₂, dans laquelle x est un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule Mg_{y(1)}Co_{y(2)}Zn_{y(3)}Cu_{y(4)}Mn_{y(5)}Fe_{y(6)}Ni_{y(7)}Cr_{y(8)}, chaque y(i) représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{(i=1:8)} y(i) = 1$.

Une proportion du métal divalent M contenu dans les particules synthétiques, notamment une proportion du magnésium Mg, peut être substituée par d'autres éléments, tels que le nickel, le fer, le cobalt ou autres matériaux divalents cités ci-dessus, et peut ainsi entraîner une modification des réponses spectroscopiques Raman et proche infrarouge, ce

qui permet d'obtenir des composés à signature unique. Une grande proportion du magnésium est avantageusement substituée par ces autres éléments, par exemple une proportion de magnésium comprise entre 0,1% et 100 %, de préférence de 40 à 90%, par rapport au nombre total d'atomes de magnésium dans une maille élémentaire de la structure cristalline des particules.

Avantageusement, un mélange de différentes particules synthétiques selon l'invention présentant des réponses proche infrarouge et Raman différentes peut être réalisé afin d'obtenir une grande diversité de signatures différentes, s'éloignant de la signature des particules silicatées naturelles.

Les particules qui sont mélangées diffèrent par exemple par le métal substituant le magnésium et/ou la proportion de magnésium substitué.

Les particules synthétiques utilisées sont avantageusement nanométriques, permettant de garantir la transparence de la zone de l'article les contenant. Ainsi, l'article sécurisé peut inclure en outre des éléments de sécurité visibles sous la couche incluant les particules synthétiques.

La plus grande dimension des particules peut être comprise entre 1 nm et 1000 nm.

Article sécurisé

L'article peut être un élément de sécurité à incorporer ou à appliquer sur un matériau en feuille, par exemple un jet de papier, ou se présenter lui-même en feuille et constituer par exemple un support d'impression pour réaliser un billet de banque ou un document d'identité ou une étiquette.

L'article sécurisé comporte de préférence un substrat, qui sert de support.

Ce substrat peut être réalisé en un matériau plastique, notamment thermoplastique, par exemple en PET. Ce substrat peut être celui d'un élément de sécurité à introduire en masse, en totalité ou partiellement, dans un papier ou d'un film à appliquer à la surface de celui-ci, par exemple pour protéger des données variables.

Ce substrat peut être réalisé en un matériau métallique de sorte à constituer un élément de sécurité de type foil, ce substrat métallique permettant avantageusement à la fois de constituer une sécurité et de procurer un effet SERS.

Le substrat peut encore faire partie d'une structure multicouche d'un document, par exemple entièrement plastique ou hybride plastique/papier.

Dans une variante, le substrat est fibreux. Dans ce cas, le substrat fibreux est de préférence papetier, et peut comporter des fibres naturelles et/ou synthétiques, notamment des fibres de cellulose, en particulier de coton. Le substrat fibreux peut comporter un unique jet de papier ou être multijet.

5 L'épaisseur du substrat peut être comprise entre 2 μm et 800 μm , mieux entre 6 μm et 33 μm , notamment pour un substrat réalisé en PET.

Les particules synthétiques selon l'invention peuvent être incorporées dans une couche portée par le substrat, par exemple directement à son contact ou non.

10 Le substrat, lorsque fibreux, peut comporter un filigrane, lequel peut être au moins partiellement superposé ou non avec la couche comportant les particules synthétiques selon l'invention.

Les particules synthétiques peuvent être présentes en masse dans le substrat de l'article sécurisé.

15 Les particules synthétiques peuvent être disposées de manière aléatoire sur l'article, ou peuvent être disposées à des positions prédéfinies de celui-ci.

L'épaisseur totale de l'article sécurisé peut être comprise entre 4 et 820 μm .

L'article sécurisé selon l'invention peut être au moins partiellement opaque, notamment complètement opaque, et/ou être au moins partiellement transparent et/ou au moins partiellement translucide.

20 Les particules selon l'invention peuvent être disposées au moins partiellement sur une zone au moins partiellement transparente ou au moins partiellement translucide de l'article. La non opacité de cette zone peut résulter d'une démétallisation, notamment de type « Clear text[®] », ou de la présence d'une fenêtre dans l'article.

Couche comportant les particules

25 La couche comportant les particules synthétiques selon l'invention peut comporter un liant, permettant une bonne tenue des particules selon l'invention. Le liant n'a avantageusement pas de réponse Raman et/ou proche infra-rouge, ou ses réponses Raman et proche infrarouge sont avantageusement situées en dehors de la zone spectrale des réponses correspondantes des particules synthétiques.

30 La couche comportant les particules synthétiques peut être déposée par impression, notamment par impression jet d'encre, héliogravure, sérigraphie ou flexographie, ou par imprégnation, surfaçage, enduction, pulvérisation ou couchage,

notamment par couchage lame d'air, par l'utilisation d'un cylindre à marche inverse, dit « reverse roll » en anglais, ou d'un rouleau briseur, dit « roll flex » en anglais, par couchage hors ligne, ou Champion, notamment sur toute la surface de l'article.

5 L'impression peut se présenter sous forme de motifs. L'utilisation de particules synthétiques nanométriques est particulièrement adaptée à la formulation d'encre pour impression jet d'encre. Ce type d'impression est adapté au marquage de tous types de supports, quelques soient leurs volumes et/ou états de surface.

10 Le liant peut être polymérique, étant par exemple à base d'un polyuréthane, d'un polyacrylique, d'un alcool polyvinylique, ou d'un polyacétate de vinyle, qui possèdent de bonnes caractéristiques filmogènes. Le liant est de préférence à base d'un polyuréthane. Le liant est de préférence transparent.

15 Le liant peut présenter des propriétés d'adhésion, étant par exemple thermoadhésif. Cette propriété peut favoriser l'adhésion de la couche comportant les particules synthétiques au substrat tout en s'affranchissant de l'étape supplémentaire de dépose d'une couche d'adhésif. Cela est particulièrement avantageux dans le cas, par exemple, où la couche comportant les particules synthétiques représente un fil de sécurité inséré au moins partiellement dans le substrat. La taille nanométrique des particules synthétiques permet d'éviter la modification de la propriété adhésive du liant, comme peuvent le faire les particules micrométriques connues.

20 Lorsque les particules selon l'invention sont appliquées sur un support sous la forme d'une composition fluide en étant mélangées à un liant, la proportion de particules selon l'invention au sein de la composition, en poids sec, va de préférence de 1 à 80%, mieux 5 et 50%. Cette composition peut être à base aqueuse ou solvant organique.

25 Dans une variante, les particules synthétiques selon l'invention sont mélangées à de la matière extrudée.

Les particules synthétiques peuvent être présentes au sein d'une couche destinée à apporter de la durabilité ou d'un vernis.

30 Les particules synthétiques selon l'invention peuvent être incorporées dans une encre de sécurité comportant des pigments interférentiels, déposée par exemple sous forme de bande iridescente, ou dans une encre avec des pigments orientables magnétiquement.

Dans le cas où les particules synthétiques selon l'invention sont incorporées dans une couche portée par un support, cette dernière peut être déposée sur un élément de

sécurité comportant des structures micro-optiques, tels que des réseaux de diffraction, des micro-miroirs ou des micro-lentilles. La couche comportant les particules selon l'invention est dans ce cas de préférence transparente, ce qui permet d'éviter d'exercer un effet visuel négatif sur les éléments de sécurité.

5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, un réseau de lentilles est disposé au-dessus de la couche comportant les particules synthétiques selon l'invention. Ce réseau de lentilles peut être tel que décrit dans la demande internationale WO 03/061983. Ce réseau de lentilles permet de focaliser le faisceau de la source utilisée dans la détection Raman et ainsi d'améliorer la détection. De préférence, ce réseau de
10 lentilles fait partie d'un élément de sécurité et est associé à un ensemble de micro-images de manière à générer un effet optique, par exemple un effet de moiré grossissant. De préférence, la distance focale de ces lentilles est adaptée de manière à focaliser le rayonnement de la source utilisée pour la détection de l'article sur la couche comportant les particules.

15 La couche comportant les particules synthétiques peut être transparente lorsque le liant qu'elle comporte, le cas échéant, est transparent et que les particules sont de taille suffisamment petite, notamment nanométrique. Avantagement, cet agencement permet de visualiser des éléments de sécurité disposés sous la couche, notamment sur l'article sécurisé.

20 Les particules synthétiques selon l'invention présentent en outre de préférence l'avantage de comporter trois indices de réfraction et, ainsi, une propriété de biréfringence. Ceci permet de ne pas altérer les effets optiques des éléments de sécurité pouvant être disposés sous la couche.

25 L'article peut comporter une couche métallique, par exemple réalisée en or ou en aluminium, avantagement située entre le substrat et la couche comportant les particules synthétiques selon l'invention. Cette couche métallique permet de masquer tous les produits présents sur le substrat pouvant gêner les réponses spectroscopiques associées, soit par luminescence, soit en ayant des similarités spectrales avec les particules synthétiques. Cette métallisation peut permettre en outre d'apporter un effet SERS.

30 Cette couche métallique permet en particulier d'amplifier les ondes et de masquer la réponse Raman du substrat de l'article sécurisé à analyser, par exemple dans le cas d'un substrat réalisé dans une matière thermoplastique PET.

La couche métallique peut être structurée, c'est-à-dire comporter un relief de surface, ou « grating » en anglais, avec de préférence un motif de taille nanométrique répété de façon régulière tous les 1 à 1000 nanomètres, ce qui permet d'améliorer la détection via l'effet SERS. Cette couche métallique peut être un hologramme, comportant
5 des reliefs de surface. Les particules synthétiques selon l'invention, du fait de leur biréfringence, n'altèrent pas les autres effets optiques et sont par exemple compatibles avec une couche à haut indice de réfraction, ou « High Refractive Index » en anglais (HRI).

La couche métallique a de préférence une densité optique supérieure à 1, c'est-à-dire une transmittance inférieure à 10%, mesurée selon la norme NF ISO 15368 en
10 géométrie directionnelle-directionnelle, c'est-à-dire au moyen d'une excitation directionnelle et d'une mesure directionnelle.

La couche métallique est avantageusement nanométrique, son épaisseur étant par exemple comprise entre 10 nm et 200 nm, mieux entre 40 nm et 80 nm. Une couche fine et dont la densité optique est supérieure à 1 permet de garder un effet semi-
15 réfléchissant et transparent, ce qui peut être utile lorsque l'on souhaite conserver une certaine transparence à l'article ou au document qui le contient, au moins dans une zone contenant des particules selon l'invention.

Les particules synthétiques utilisées sont généralement formées à partir de matériaux très stables, peu sensibles à l'oxydation ou à l'hydratation. Néanmoins, la
20 couche comportant les particules selon l'invention peut être recouverte par au moins une couche d'un matériau relativement inerte vis-à-vis de la détectabilité recherchée, tel l'aluminium, le verre, un silicate, ou un autre matériau oxyde, afin de protéger les particules synthétiques de l'environnement extérieur et de rendre plus résistant l'article sécurisé.

25 La couche comportant les particules synthétiques selon l'invention peut être recouverte par une couche réalisée en un matériau organique, par exemple un polymère, afin d'améliorer le maintien de la couche sur le substrat.

Dans le cas où les particules sont présentes en masse dans le substrat, ce dernier peut être recouvert par une couche d'un matériau relativement inerte et/ou d'une
30 couche réalisée en un matériau organique, telles que décrites précédemment.

Document de sécurité

L'article sécurisé selon l'invention peut former tout ou partie d'un élément de sécurité destiné à sécuriser un document, ou du document lui-même.

L'invention a encore ainsi pour objet un document de sécurité, comportant ou
5 étant constitué par un article sécurisé selon l'invention.

Le document de sécurité est de préférence un moyen d'identification de personne, notamment un passeport, une carte d'identité, un permis de conduire, ou un moyen de paiement, notamment une carte de paiement, un billet de banque, un bon d'achat, un voucher, un moyen de paiement spécifique tel d'un jeton ou une plaquette
10 notamment utilisés dans les casinos, ou une étiquette sécurisée, une carte de transport, une carte de fidélité, une carte de prestation ou une carte d'abonnement, un emballage, une carte ou un ticket d'accès, ou une carte à jouer ou à collectionner interactive.

L'élément de sécurité selon l'invention peut se présenter sous la forme d'un fil de sécurité destiné à être introduit dans un substrat, par exemple en fenêtre(s), d'un foil ou d'un patch, ou sous la forme d'un élément rapporté sur un substrat, tel qu'un film de
15 sécurité laminé ou collé. Dans une variante, l'élément de sécurité porte un hologramme ou une encre de sécurité, présents à la surface du document de sécurité. Dans une variante encore, l'élément de sécurité est une planchette ou une fibrette plane.

L'élément de sécurité se présente de préférence en totalité ou partiellement à la
20 surface du document, afin de faciliter les détections Raman et proche infrarouge.

L'élément de sécurité peut s'étendre d'un bord à l'autre du document, notamment lorsqu'il est sous forme de fil ou de foil.

L'élément de sécurité et/ou le document de sécurité peuvent comporter les particules selon l'invention en tant qu'unique moyen de sécurisation, mais de préférence
25 les particules selon l'invention en combinaison avec d'autres moyens de sécurisation.

Parmi les autres moyens de sécurisation, certains sont détectables à l'œil nu, en lumière du jour ou en lumière artificielle, sans utilisation d'un appareil particulier. Ces moyens de sécurisation additionnels comportent par exemple des fibres ou planchettes colorées, des fils imprimés ou métallisés totalement ou partiellement, des hologrammes de
30 surface ou des éléments à effets tactiles. Ces moyens de sécurisation sont dits de premier niveau.

D'autres types de moyens de sécurisation 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 moyens de sécurisation comportent par exemple des fibres, des planchettes, des bandes, des fils ou des particules. Ces moyens de sécurisation peuvent être
5 visibles à l'œil nu ou non, étant par exemple luminescents sous un éclairage d'une lampe de Wood émettant à une longueur d'onde de 365 nm. Ces moyens de sécurisation sont dits de deuxième niveau.

D'autres types d'éléments de sécurité sont dits de troisième niveau et nécessitent pour leur détection un appareil de détection plus sophistiqué. Ces éléments de
10 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, la structure ou l'article. Ces éléments de sécurité comportent par exemple des traceurs se présentant sous la forme de matière active, de particules ou de fibres, capables de générer un signal
15 spécifique lorsque ces traceurs sont soumis à une excitation optique, électrique, magnétique ou électromagnétique.

Le ou les moyens de sécurisation additionnels présents au sein du document ou de l'élément de sécurité qu'il comporte, peuvent présenter des caractéristiques de sécurité de premier, de deuxième ou de troisième niveau.

20 L'authentification et/ou l'identification du document de sécurité, de par la présence des particules synthétiques, est avantageusement non destructrice.

Procédé d'authentification et/ou d'identification

L'invention a encore pour objet un procédé d'authentification et/ou d'identification d'un article sécurisé comportant des particules de structure cristalline
25 synthétiques silicatées détectables par spectroscopies combinées Raman et proche infrarouge, notamment tel que défini précédemment, ou d'un document sécurisé notamment tel que défini précédemment, procédé dans lequel :

- on extrait une signature de l'article résultant de la mesure combinée par spectroscopies Raman et proche infrarouge,

30 - on compare cette signature à des données de référence, et

- en fonction du résultat de la comparaison, on génère une information concernant l'authenticité et/ou l'identité de l'article ou du document.

Le procédé selon l'invention comporte avantageusement les étapes suivantes :

- on soumet une zone de l'article comportant les particules synthétiques selon l'invention à une source de lumière monochromatique, notamment intense, afin d'acquérir le spectre Raman de l'article et de l'analyser par spectroscopie Raman,

5 - on soumet la même zone de l'article à un rayonnement émis dans le proche infrarouge afin d'acquérir et d'analyser par spectroscopie les données spectrales proche infrarouge résultantes,

- on compare les données résultant des analyses spectroscopiques Raman et proche infrarouge à des données de référence relatives à l'article, et

10 - on valide l'authenticité de l'article sécurisé si à la fois les données résultantes de l'analyse spectroscopique Raman et les données résultantes de l'analyse spectroscopique proche infrarouge correspondent aux données de référence relatives à l'article.

Le spectre Raman peut être détecté en utilisant un système de détection Raman
15 comprenant la source de lumière monochromatique intense.

La source de lumière monochromatique peut être un laser Nd :YAG.

La source de lumière monochromatique permettant de réaliser la détection Raman peut émettre à une longueur d'onde comprise entre 200 nm et 1200 nm, étant de préférence une source émettant dans le domaine de l'infrarouge à 785 nm.

20 L'intensité des lignes du spectre Raman étant très faible, un ou plusieurs filtres peuvent être utilisés afin de bloquer les radiations laser provenant directement de la source monochromatique, ces filtres étant notamment insérés dans le système de détection Raman.

Le système de détection Raman peut comporter un monochromateur, c'est-à-dire un système pour produire des bandes monochromatiques étroites d'énergie radiante à
25 partir de la source monochromatique, afin d'acquérir l'intensité des signaux Raman à différentes longueurs d'onde. Le système de détection Raman peut en outre comporter tout système optique adéquat à la détection Raman.

Le système de détection Raman est avantageusement compact. Le système de détection Raman est par exemple un microscope, la lumière d'excitation de la source,
30 notamment laser, étant diffusée à travers l'objectif du microscope, et le signal résultant étant acquis par ce même objectif.

Le système de détection Raman peut être un microscope comportant un objectif ayant un petit grossissement, tel que 5x ou 10x. Un spectre Raman pour une région de petite surface peut ainsi être mesuré, ce qui est particulièrement utile lorsque les particules synthétiques sont situées dans une région spécifique de l'article. Dans le cas contraire, un système permettant de localiser les particules synthétiques disposées aléatoirement peut être inclus dans le système de détection Raman.

Le système de détection Raman comporte avantageusement un détecteur multicanal, par exemple du type dispositif à transfert de charge (DTC), permettant de détecter une seule fois le spectre Raman. Cela évite de réaliser un balayage de fréquence ou de longueur d'onde dans le temps, ce qui permet de faciliter l'analyse du spectre Raman, en localisant les pics désirés du spectre Raman dans un laps de temps très court. Ainsi, la vitesse d'authentification de l'article est augmentée.

La spectroscopie proche infrarouge peut être mise en œuvre comme décrit dans l'article « *Crystal – chemistry of talc : a near infrared (NIR) Spectroscopy Study* » de Sabine PETIT *et al.*, American Mineralogist, Volume 89, 2004.

Les données spectrales proche infrarouge peuvent être acquises par transmission, réflexion ou transréflexion.

L'analyse des données spectrales proche infrarouge peut être réalisée par spectroscopie proche infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Les données de référence relatives à l'article sont avantageusement les signatures de référence Raman et proche infrarouge des particules synthétiques incorporées dans l'article à authentifier.

Les données de référence relatives à l'article peuvent être stockées au préalable dans une base de données, par exemple installée sur un ordinateur ou un système portatif.

Avantageusement, les données de référence sont présentes sur l'article sécurisé selon l'invention. Dans ce cas, les données de référence peuvent être encodées et présentes sur l'article sous la forme d'une impression, par exemple sous la forme d'un code à barres une dimension ou d'un code Datamatrix en deux dimensions, visible ou invisible. Dans une variante, les données de référence sont stockées dans une puce électronique. Ceci permet d'authentifier l'article sans avoir besoin d'accéder à une base de données externe.

Un unique système de détection peut être utilisé, comportant le système de détection Raman et la source de rayonnement proche infrarouge. Ce système peut être

portatif, ce qui permet d'authentifier l'article de manière simple et rapide. L'unique système de détection peut être relié à un système informatique par tout moyen, par exemple par une connexion sans fil, le système informatique comportant les éléments nécessaires à l'analyse des données, et la base de données comportant les données de référence relatives à l'article, le cas échéant.

L'article ou le document peut être authentifié lorsqu'il est vérifié que les particules synthétiques selon l'invention sont présentes.

L'article ou le document peut être identifié lorsqu'il est possible, en se fondant sur la signature détectée, de distinguer un article donné des autres articles portant également des particules synthétiques selon l'invention.

L'invention pourra être mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre, d'exemples de mise en œuvre non limitatifs de celle-ci, et à l'examen du dessin annexé, sur lequel :

- les figures 1 à 6 représentent, en coupe, différents exemples d'articles sécurisés comportant des particules synthétiques selon l'invention,
- la figure 7 représente un exemple de motif pouvant être obtenu à l'aide de particules synthétiques selon l'invention, et
- la figure 8 représente un exemple de document de sécurité selon l'invention.

Un article sécurisé 1 selon l'invention est représenté à la figure 1. Cet article comporte des particules de structure cristalline synthétiques phyllosilicatées 10, détectables par spectroscopies combinées Raman et proche infrarouge, et obtenues comme expliqué précédemment.

Une proportion du métal divalent M, par exemple du magnésium Mg, contenu dans les particules synthétiques 10, peut être substituée par d'autres éléments, tels que le nickel, le fer ou le cobalt. Par exemple, un atome de magnésium peut être remplacé par un atome de nickel.

L'article sécurisé 1 selon l'invention comporte un substrat 2, visible aux figures 1 à 6.

Le substrat 2 peut être réalisé en un matériau plastique, notamment thermoplastique, par exemple en PET, ou peut être fibreux, étant alors de préférence papetier.

L'épaisseur e du substrat 2 est par exemple comprise entre 2 μm et 800 μm , mieux entre 6 μm et 33 μm , notamment pour un substrat PET.

L'épaisseur totale W de l'article sécurisé 1 est par exemple comprise entre 4 et 820 μm .

5 Dans l'exemple de la figure 1, les particules synthétiques 10 sont incorporées dans une couche 3 portée par le substrat 2. Cette couche 3 peut être la plus externe de l'article ou en variante une couche interne.

La couche 3 comporte un liant, par exemple thermoadhésif, au sein duquel sont dispersées de façon homogène les particules synthétiques 10, dont les réponses Raman et
10 proche infrarouge sont situées en dehors de la zone spectrale des réponses correspondantes des particules synthétiques 10. Le liant est par exemple un polyuréthane, et peut être transparent.

La couche 3 comportant les particules synthétiques 10 peut avoir été déposée sur le substrat 2 par tout moyen, par exemple par impression, pulvérisation ou couchage.

15 Comme représenté à la figure 7, dans le cas d'une impression, celle-ci peut se présenter sous forme de motif alphanumérique 30 formé par plusieurs zones 31, comportant des particules synthétiques 10. Les zones 31 peuvent être disjointes ou non.

Dans une variante non représentée, les particules synthétiques 10 sont incorporées dans une encre de sécurité, par exemple une bande iridescente, ou une encre
20 avec des pigments orientables magnétiquement.

Dans l'exemple de la figure 1, des particules synthétiques 10 ont été déposées sur toute la surface de l'article 1.

Dans la variante représentée à la figure 2, l'article sécurisé 1 comporte en outre une couche métallique 4, par exemple réalisée en aluminium, située entre le substrat 2 et la
25 couche 3 comportant les particules synthétiques 10. Cette couche métallique 4 peut être nanostructurée, et a de préférence une densité optique supérieure à 1. L'épaisseur de la couche métallique 4 est par exemple comprise entre 10 nm et 200 nm, mieux entre 40 nm et 80 nm.

La couche métallique 4 peut présenter des évidements de façon à définir par
30 exemple des motifs en positif ou en négatif, par exemple de type « Clear text[®] ».

La couche 3 peut ne recouvrir que certaines zones du substrat 2, par exemple une zone centrale.

La couche métallique 4 peut être entièrement recouverte ou non par la couche 3.

Les couches 3 et 4 peuvent se superposer exactement, le cas échéant.

Dans l'exemple de la figure 3, la couche 3 comportant les particules synthétiques 10 est déposée sur un élément de sécurité 50 comportant des structures micro-optiques 5, tels que des réseaux de diffraction, des micro-miroirs ou des micro-lentilles.

On peut veiller dans ce cas à ce que la formulation de la couche 3 permette de conserver l'effet optique procuré par l'élément de sécurité 50.

Dans une variante représentée à la figure 4, un réseau de lentilles 6 est disposé au-dessus de la couche 3 comportant les particules synthétiques 10. La présence des lentilles 6 peut permettre de focaliser la lumière d'excitation Raman sur les particules selon l'invention, ce qui peut améliorer encore le rapport signal sur bruit.

Dans la variante de la figure 5, les particules synthétiques 10 sont présentes en masse dans le substrat 2 de l'article 1, au moins en surface.

Ainsi, la dispersion en masse des particules selon l'invention peut ne pas être homogène dans l'épaisseur du substrat. Il est préférable que la concentration des particules soit plus élevée en surface, de façon à limiter les pertes par absorption et diffusion.

Dans le cas d'une dispersion en masse, le substrat 2 est par exemple fibreux, notamment papetier.

Dans l'exemple de la figure 6, les particules synthétiques 10 selon l'invention présentes dans le substrat 2 sont recouvertes par une couche 7 d'un matériau visant à protéger les particules synthétiques 10 de l'environnement extérieur et de rendre plus résistant l'article sécurisé 1.

Les particules synthétiques 10 selon l'invention peuvent être recouvertes par une couche 7 réalisée en un matériau organique, par exemple un polymère, qui peut contribuer à améliorer l'adhérence des particules synthétiques 10 au substrat 2.

La couche 7 est de préférence inerte vis-à-vis de la détection Raman et proche infrarouge.

On a représenté à la figure 8 un exemple de document de sécurité 100 selon l'invention, comportant des particules synthétiques selon l'invention 10. Plus précisément, ces particules 10 sont accessibles pour l'analyse Raman et proche infrarouge dans une zone du document 100 qui s'étend par exemple dans une fenêtre 101 du document, mais qui

pourrait en variante présenter tout contour et être situé à tout emplacement du document de sécurité 100 permettant cette détection.

Le document de sécurité 100 est un billet de banque dans l'exemple décrit, et les particules selon l'invention s'étendent sur un fil de sécurité visible dans la fenêtre 101.

5 L'invention n'est toutefois pas limitée à un type particulier de document ou d'élément de sécurité portant les particules.

De préférence, et comme illustré, les particules synthétiques 10 sont observables au moins partiellement depuis la surface du document 100, afin de faciliter les détections Raman et proche infrarouge.

10 Le document de sécurité 100 peut comporter, outre les particules synthétiques 10, un autre moyen de sécurisation, par exemple une bande iridescente 102, comme illustré.

Dans l'exemple de la figure 8, les particules synthétiques 10 selon l'invention sont incorporées dans un fil tel que celui représenté à la figure 2, qui s'étend d'un bord à l'autre du document, et qui est incorporé en fenêtre. Les particules 10 sont présentes au sein d'une couche 3 avec un liant, du polyuréthane, déposée sur une couche métallique 4 en aluminium. Le substrat 2 est en PET. La couche 3 comporte entre 1 et 80% de particules de talc synthétique selon l'invention, mieux entre 5 et 50%. La quantité de composition, liant et talc synthétique, en poids sec, déposée sur le support constitué par le fil de PET métallisé, va de 0,5 à 20g/m², mieux de 1 à 10 g/m². Le liant est thermoadhésif dans l'exemple décrit.

Le document peut être authentifié de la manière suivante : on soumet une zone de l'article 1 comportant les particules synthétiques 10 à une source de lumière monochromatique afin d'acquérir le spectre Raman de l'article et de l'analyser par spectroscopie Raman. On soumet la même zone de l'article 1 à un rayonnement émis dans le proche infrarouge afin d'acquérir et d'analyser par spectroscopie les données spectrales proche infrarouge résultantes ; on compare les données résultant des analyses spectroscopiques Raman et proche infrarouge aux signatures de référence Raman et proche infrarouge des particules synthétiques 10 incorporées dans l'article 1 ; on valide l'authenticité de l'article sécurisé 1 si à la fois les données résultantes de l'analyse spectroscopique Raman et les données résultantes de l'analyse spectroscopique proche infrarouge correspondent auxdites signatures de référence.

L'invention n'est pas limitée aux exemples illustrés. Les particularités des exemples illustrés peuvent se combiner au sein de variantes non illustrées.

Ainsi, dans une variante, l'article sécurisé 1 selon l'invention comporte un substrat 2 portant une couche 3 comportant des particules synthétiques 10 selon 5 l'invention, une couche métallique 4 disposée entre la couche 3 et le substrat 2, et un réseau de lentilles 6 disposé au-dessus de la couche 3.

L'expression « comportant un » est synonyme de « comprenant au moins un », sauf lorsque le contraire est spécifié.

REVENDICATIONS

1. Article sécurisé (1) comportant des particules synthétiques silicatées (10) à structure cristalline, notamment phyllosilicatées, détectables par spectroscopies Raman et proche infrarouge.

2. Article sécurisé selon la revendication 1, dans lequel les particules synthétiques (10) sont issues d'un hydrogel précurseur desdites particules (10) réalisé par une réaction de co-précipitation et soumis à un traitement hydrothermal, ladite réaction de co-précipitation ayant lieu entre au moins un composé comprenant du silicium, notamment du métasilicate de sodium, et au moins un composé comprenant au moins un élément métallique, en présence d'au moins un sel carboxylate, étant notamment de formule R₂-COOM' dans laquelle :

- M' désigne un métal choisi dans le groupe formé de Na et K, et

- R₂ est choisi parmi H et les groupements alkyles comprenant moins de 5 atomes de carbone,

ledit composé comprenant au moins un élément métallique étant notamment un sel dicarboxylate de formule M(R₁-COO)₂ dans laquelle:

- R₁ est choisi parmi H et les groupements alkyles comprenant moins de 5 atomes de carbone, et

- M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule Mg_{y(1)}Co_{y(2)}Zn_{y(3)}Cu_{y(4)}Mn_{y(5)}Fe_{y(6)}Ni_{y(7)}Cr_{y(8)}, chaque y(i) représentant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et tel que $\sum_{(i=1:8)} y(i) = 1$,

les groupements R₁ et R₂, étant notamment identiques, étant notamment choisis dans le groupe formé de CH₃-, CH₃-CH₂- et CH₃-CH₂-CH₂-,

l'hydrogel précurseur desdites particules synthétiques (10) étant notamment un hydrogel silico/germano-métallique de formule (Si_xGe_{1-x})₄M₃O₁₁, nH₂O, x étant un nombre réel de l'intervalle [0 ; 1], et n'étant relatif à un nombre de molécule(s) d'eau associée(s) audit hydrogel silico/germano-métallique.

3. Article sécurisé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel les particules synthétiques (10) sont des particules minérales phyllosilicatées présentant au moins une phase non gonflante formée d'un empilement de feuillets élémentaires de type phyllosilicates 2/1 et de formule chimique (Si_xGe_{1-x})₄M₃O₁₀(OH)₂,

dans laquelle x est un nombre réel de l'intervalle $[0 ; 1]$, et M désigne au moins un métal divalent ayant pour formule $Mg_{y(1)}Co_{y(2)}Zn_{y(3)}Cu_{y(4)}Mn_{y(5)}Fe_{y(6)}Ni_{y(7)}Cr_{y(8)}$, chaque $y(i)$ représentant un nombre réel de l'intervalle $[0 ; 1]$, et tel que $\sum_{(i=1:8)} y(i) = 1$.

4. Article sécurisé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les particules synthétiques (10) sont des particules synthétiques à structure cristalline identique à celle du talc.

5. Article sécurisé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant un substrat (2).

6. Article sécurisé selon la revendication précédente, dans lequel les particules synthétiques (10) sont incorporées dans une couche (3) portée par le substrat (2).

7. Article sécurisé selon la revendication précédente, dans lequel la couche (3) de particules synthétiques (10) comporte un liant n'ayant pas de réponse Raman et/ou proche infra-rouge ou ayant des réponses Raman et proche infrarouge situées en dehors de la zone spectrale des réponses correspondantes des particules synthétiques (10).

8. Article sécurisé selon la revendication précédente, dans lequel le liant de la couche (3) de particules synthétiques (10) présente des propriétés d'adhésion, étant notamment un thermoadhésif.

9. Article sécurisé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans lequel la couche (3) comportant les particules synthétiques (10) est déposée par impression sur le substrat (2), notamment par héliogravure, sérigraphie, jet d'encre ou flexographie, notamment sur toute la surface de l'article (1).

10. Article sécurisé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans lequel la couche (3) comportant les particules synthétiques (10) est déposée par couchage sur le substrat (2), notamment par couchage lame d'air, par l'utilisation d'un cylindre à marche inverse ou d'un rouleau briseur, par couchage hors ligne ou Champion, notamment sur toute la surface de l'article (1).

11. Article sécurisé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, dans lequel la couche (3) comportant les particules synthétiques (10) est transparente, permettant notamment de visualiser des éléments de sécurité disposés sous la couche (3).

12. Article sécurisé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel les particules synthétiques (10) sont présentes en masse dans l'article (1).

13. Article sécurisé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel les particules synthétiques (10) sont incorporées dans une encre de sécurité.

14. Article sécurisé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel une proportion du magnésium Mg du métal divalent M contenu dans les
5 particules synthétiques (10) est substituée par un ou plusieurs autres éléments, notamment du nickel, du fer ou du cobalt.

15. Article sécurisé selon la revendication précédente, dans lequel un mélange de différentes particules synthétiques (10) présentant des réponses proche infrarouge et Raman différentes est réalisé.

10 16. Article sécurisé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les particules synthétiques (10) sont nanométriques, ayant notamment une plus grande dimension comprise entre 1 nm et 1000 nm.

17. Article sécurisé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant une couche métallique (4), de préférence située entre le substrat (2) défini à la
15 revendication 8 et la couche (3) comportant les particules synthétiques (10), définie à la revendication 9

18. Article sécurisé selon la revendication précédente, la couche métallique étant de densité optique supérieure à 1, et étant notamment de l'or.

19. Article sécurisé selon l'une quelconque des revendications 6 à 18, dans
20 lequel la couche (3) comportant les particules synthétiques (10) est déposée sur des éléments de sécurité à structure micro-optique (5), notamment des réseaux de diffraction, des micro-miroirs ou des micro-lentilles

20. Article sécurisé selon l'une quelconque des revendications 6 à 18, dans lequel un réseau de lentilles (6) est disposé au-dessus de la couche (3) comportant les
25 particules synthétiques (10).

21. Article sécurisé selon l'une quelconque des revendications précédentes, étant un élément de sécurité, notamment une planchette, une fibrette plane, un hologramme, une encre de sécurité, un fil de sécurité, notamment en fenêtre(s), un foil ou un patch, ou un film de sécurité laminé ou collé, de préférence un foil, patch ou fil de
30 sécurité.

22. Document de sécurité (100) comportant ou étant constitué par un article sécurisé (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, le document de

sécurité (100) étant de préférence un moyen d'identification de personne, notamment un passeport, une carte d'identité, un permis de conduire, ou un moyen de paiement, notamment une carte de paiement, un billet de banque, un bon d'achat, un voucher, un moyen de paiement spécifique tel d'un jeton ou une plaquette notamment utilisés dans les casinos ou une étiquette sécurisée, une carte de transport, une carte de fidélité, une carte de prestation ou une carte d'abonnement, une carte ou un ticket d'accès, ou une carte à jouer ou à collectionner interactive, de préférence un billet de banque.

23. Procédé d'authentification et/ou d'identification d'un article sécurisé (1) comportant des particules de structure cristalline synthétiques silicatées (10) détectables par spectroscopies combinées Raman et proche infrarouge, notamment tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 21, ou d'un document de sécurité (100) notamment tel que défini à la revendication précédente, procédé dans lequel :

- on extrait une signature de l'article (1) ou du document (100) résultant de la mesure combinée par spectroscopies Raman et proche infrarouge,
- on compare cette signature à des données de référence, et
- en fonction du résultat de la comparaison, on génère une information concernant l'authenticité et/ou l'identité de l'article (1) ou du document (100).

24. Procédé selon la revendication précédente, comportant les étapes suivantes :

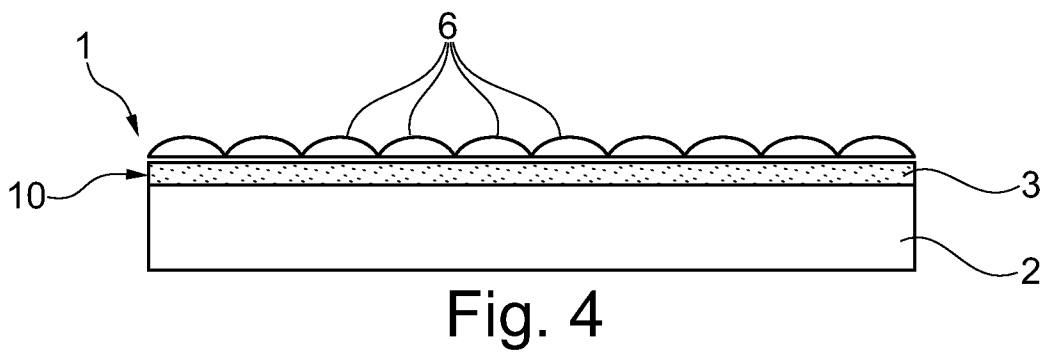
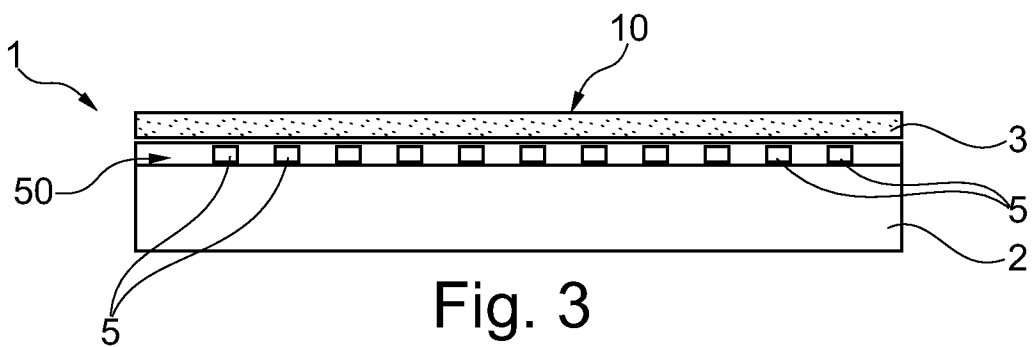
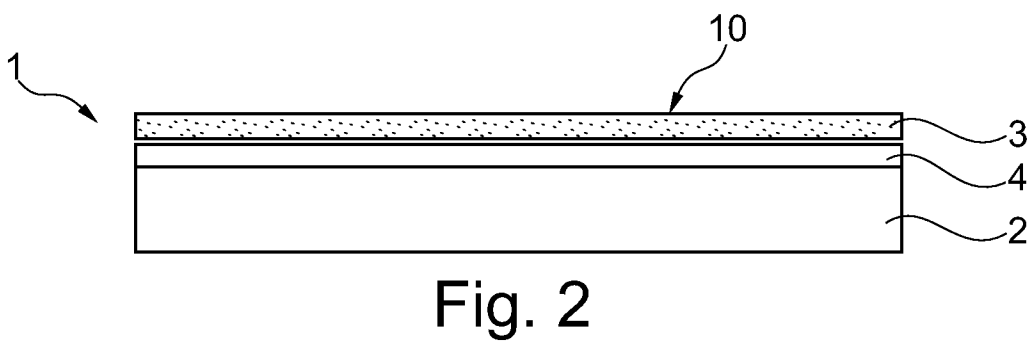
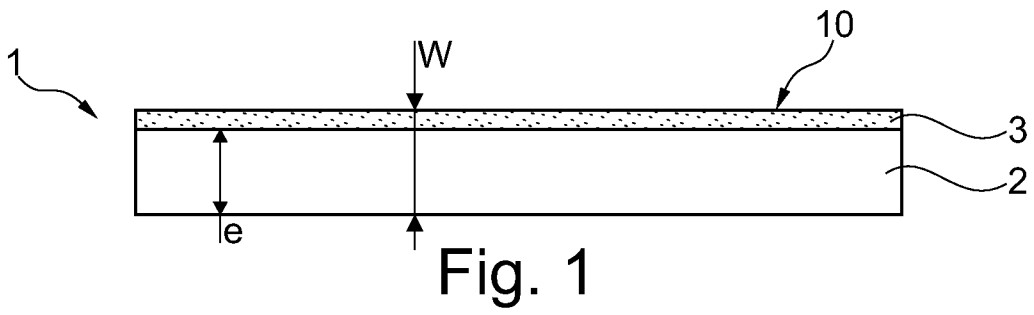
- on soumet une zone de l'article (1) comportant les particules synthétiques (10) à une source de lumière monochromatique, notamment un laser, émettant de préférence à une longueur d'onde comprise entre ... nm et ... nm, afin d'acquérir le spectre Raman de l'article (1) et de l'analyser par spectroscopie Raman,
- on soumet la même zone de l'article (1) à un rayonnement émis dans le proche infrarouge afin d'acquérir les données spectrales proche infrarouge résultantes, notamment par transmission, réflexion ou transréflexion, et d'analyser lesdites données par spectroscopie proche infrarouge,
- on compare les données résultant des analyses spectroscopiques Raman et proche infrarouge à des données de référence relatives à l'article (1), et
- on valide l'authenticité et/ou l'identité de l'article sécurisé (1) si à la fois les données résultantes de l'analyse spectroscopique Raman et les données

résultantes de l'analyse spectroscopique proche infrarouge correspondent aux données de référence relatives à l'article (1).

25. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le spectre Raman est détecté en utilisant un système de détection Raman, notamment un microscope, comportant la source de lumière monochromatique, et comportant notamment un ou plusieurs filtres, un monochromateur, et/ou un détecteur multicanal.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, dans lequel les données de référence relatives à l'article (1) sont les signatures de référence Raman et proche infrarouge des particules synthétiques (10) incorporées dans l'article (1), ces données étant notamment stockées au préalable dans une base de données.

1/2



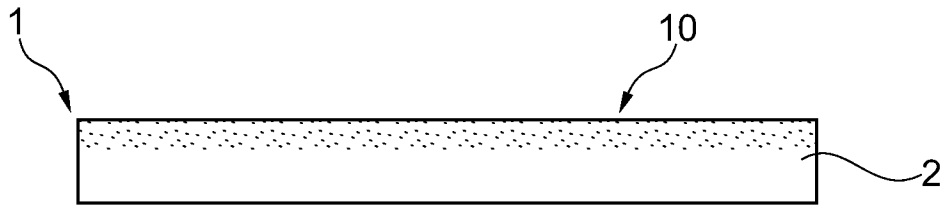


Fig. 5

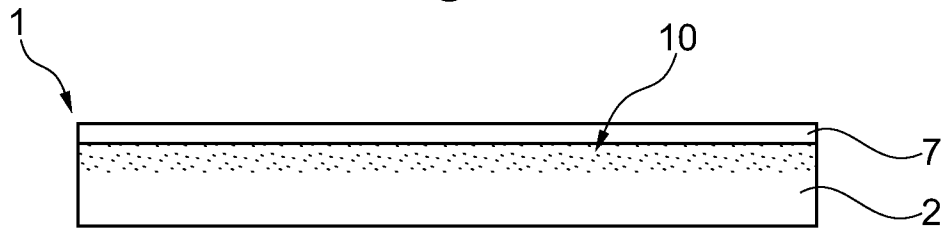


Fig. 6

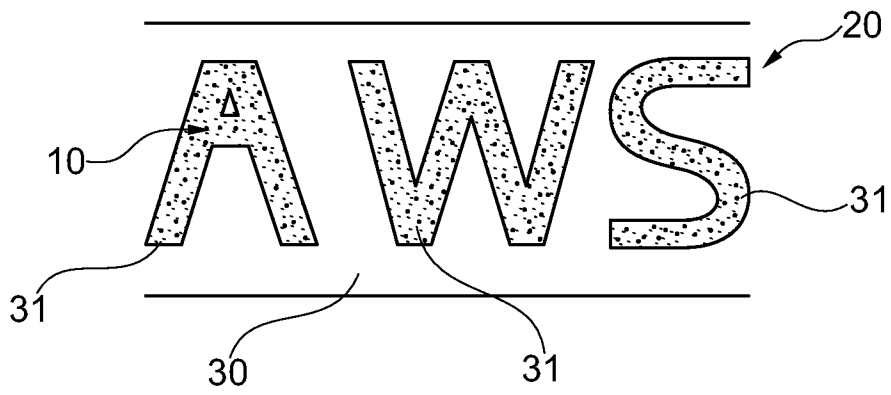


Fig. 7

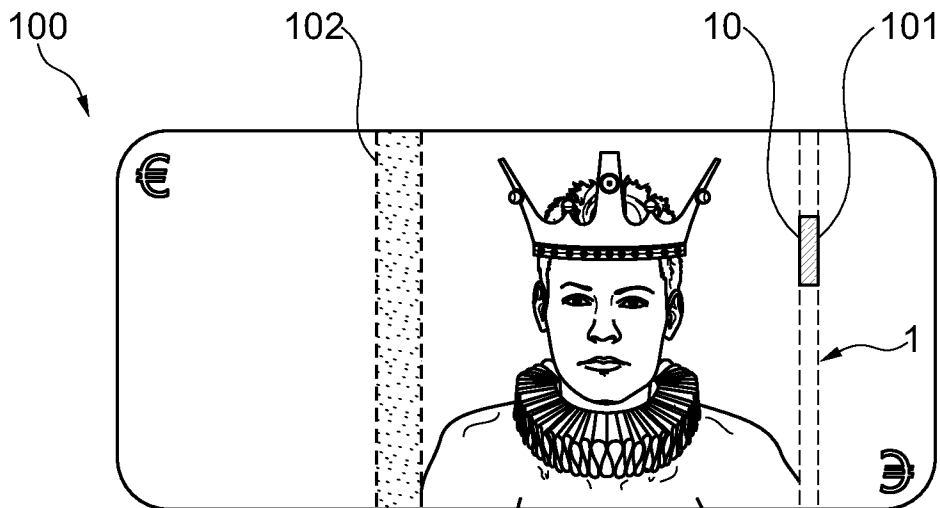


Fig. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2015/051723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B42D25/382 B42D25/391 G07D7/12 C01B33/22 C01B33/38
C01B33/20

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B42D G07D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/290649 A1 (KLEIN SYLKE [DE] ET AL) 27 November 2008 (2008-11-27)	1,21,22
Y	paragraphs [0001], [0021] - [0023], [0027], [0035], [0037], [0038], [0039]; claims 16,18; figures	2-13,16, 23-26
A	-----	14,15
Y	FR 2 977 580 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV TOULOUSE 3 PAUL SABATIER [FR]) 11 January 2013 (2013-01-11) cited in the application	2-13,16
A	page 4, line 8 - page 7, line 19 page 21, lines 17, 18; claims	14,15
Y	US 2002/025490 A1 (SHCHEGOLIKHIN ALEXANDER NIKITO [RU] ET AL) 28 February 2002 (2002-02-28) paragraphs [0001], [0004], [0009], [0050] - [0053], [0197]	23-26
	----- -/--	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 2015

Date of mailing of the international search report

07/08/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cametz, Cécile

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2015/051723

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003/094573 A1 (LIN YAOMIN [TW] ET AL) 22 May 2003 (2003-05-22) paragraphs [0004], [0016], [0017], [0023]; claims; figures -----	23-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2015/051723

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- 3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental sheet

- 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

- 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-16, 21-26

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple inventions, as follows:

1. Claims: 1-16, 21-26

Secured article, security document comprising such an article and method for authenticating such an article Said secured article comprises synthetic silicate-containing particles having a crystal structure and detectable by Raman and near infrared spectroscopy, in which a proportion of magnesium Mg of the divalent metal M contained in the synthetic particles is substituted by one or more other elements, in particular nickel, iron or cobalt, causing a modification of the Raman and near infrared spectroscopy responses and producing compounds having a unique signature.

2. Claims: 17, 18

Metallic layer, preferably located between the substrate defined in claim 8 and the layer comprising the synthetic particles as defined in claim 9 (claim 17) and masking all the products present on the substrate.

3. Claim: 19

Security elements having a micro-optical structure, in particular diffraction gratings, micro-mirrors or micro-lenses, on which the layer comprising the synthetic particles is deposited, and adding an additional degree of security by means of an external element independent from the layer comprising the synthetic particles.

4. Claim: 20

Lens array arranged above the layer comprising the synthetic particles (claim 20) and focussing the beam from the source used in Raman detection

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2015/051723

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008290649	A1	27-11-2008	AT 455655 T 15-02-2010
			AU 2006319474 A1 07-06-2007
			BR PI0618849 A2 13-09-2011
			CN 101321633 A 10-12-2008
			DE 102005057474 A1 31-05-2007
			EP 1954507 A2 13-08-2008
			JP 2009517250 A 30-04-2009
			KR 20080080592 A 04-09-2008
			TW 200800651 A 01-01-2008
			US 2008290649 A1 27-11-2008
			WO 2007062785 A2 07-06-2007

FR 2977580	A1	11-01-2013	CN 103827032 A 28-05-2014
			EP 2729413 A1 14-05-2014
			FR 2977580 A1 11-01-2013
			JP 2014520743 A 25-08-2014
			US 2014205528 A1 24-07-2014
			WO 2013004979 A1 10-01-2013

US 2002025490	A1	28-02-2002	AT 521481 T 15-09-2011
			CA 2443756 A1 31-10-2002
			EP 1385637 A1 04-02-2004
			US 2002025490 A1 28-02-2002
			US 2004058058 A1 25-03-2004
			WO 02085543 A1 31-10-2002

US 2003094573	A1	22-05-2003	TW 510964 B 21-11-2002
			US 2003094573 A1 22-05-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2015/051723

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

 INV. B42D25/382 B42D25/391 G07D7/12 C01B33/22 C01B33/38
 C01B33/20

ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

B42D G07D C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2008/290649 A1 (KLEIN SYLKE [DE] ET AL) 27 novembre 2008 (2008-11-27)	1,21,22
Y	alinéas [0001], [0021] - [0023], [0027], [0035], [0037], [0038], [0039];	2-13,16, 23-26
A	revendications 16,18; figures -----	14,15
Y	FR 2 977 580 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV TOULOUSE 3 PAUL SABATIER [FR]) 11 janvier 2013 (2013-01-11) cité dans la demande	2-13,16
A	page 4, ligne 8 - page 7, ligne 19 page 21, lignes 17, 18; revendications -----	14,15
Y	US 2002/025490 A1 (SHCHEGOLIKHIN ALEXANDER NIKITO [RU] ET AL) 28 février 2002 (2002-02-28) alinéas [0001], [0004], [0009], [0050] - [0053], [0197] -----	23-26
	-/--	

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

 Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 mai 2015

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/08/2015

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cametz, Cécile

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2015/051723

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US 2003/094573 A1 (LIN YAOMIN [TW] ET AL) 22 mai 2003 (2003-05-22) alinéas [0004], [0016], [0017], [0023]; revendications; figures -----</p>	23-26

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALEDemande internationale n°
PCT/IB2015/051723**Cadre n° II Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)**

Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2)a) pour les raisons suivantes :

1. Les revendications n°s se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :

2. Les revendications n°s parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier :

3. Les revendications n°s parce qu'elles sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre n° III Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a sollicité le paiement d'aucunes taxes de cette nature.

3. Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°s:

4. Aucune taxes additionnelles demandées n'ont été payées dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°s:
1-16, 21-26

- Remarque quant à la réserve**
- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve.
- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invitation.
- Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1-16, 21-26

article sécurisé, document de sécurité comportant un tel article et procédé d'authentification d'un tel article. Ledit article sécurisé comportant des particules synthétiques silicatées à structure cristalline, détectables par spectroscopies Raman et proche infrarouge, et dans lequel une proportion du magnésium Mg du métal divalent M contenu dans les particules synthétiques est substituée par un ou plusieurs autres éléments, notamment du nickel, du fer ou du cobalt, ceci permettant d'entraîner une modification des réponses spectroscopiques Raman et proche infrarouge, et d'obtenir des composés à signature unique.

2. revendications: 17, 18

couche métallique, de préférence située entre le substrat défini à la revendication 8 et la couche comportant les particules synthétiques, définie à la revendication 9 (revendication 17), et permettant de masquer tout les produits présents sur le substrat.

3. revendication: 19

éléments de sécurité à structure micro-optique, notamment des réseaux de diffraction, des micro-miroirs ou des micro-lentilles sur lesquels est déposée la couche comportant les particules synthétiques, et permettant d'ajouter, par un élément externe indépendant à la couche comportant les particules synthétiques un degré de sécurité supplémentaire.

4. revendication: 20

réseau de lentilles disposé au-dessus de la couche comportant les particules synthétiques (revendication 20), et permettant de focaliser le faisceau de la source utilisée dans la détection Raman.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2015/051723

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008290649	A1	27-11-2008	AT 455655 T 15-02-2010
			AU 2006319474 A1 07-06-2007
			BR PI0618849 A2 13-09-2011
			CN 101321633 A 10-12-2008
			DE 102005057474 A1 31-05-2007
			EP 1954507 A2 13-08-2008
			JP 2009517250 A 30-04-2009
			KR 20080080592 A 04-09-2008
			TW 200800651 A 01-01-2008
			US 2008290649 A1 27-11-2008
			WO 2007062785 A2 07-06-2007

FR 2977580	A1	11-01-2013	CN 103827032 A 28-05-2014
			EP 2729413 A1 14-05-2014
			FR 2977580 A1 11-01-2013
			JP 2014520743 A 25-08-2014
			US 2014205528 A1 24-07-2014
			WO 2013004979 A1 10-01-2013

US 2002025490	A1	28-02-2002	AT 521481 T 15-09-2011
			CA 2443756 A1 31-10-2002
			EP 1385637 A1 04-02-2004
			US 2002025490 A1 28-02-2002
			US 2004058058 A1 25-03-2004
			WO 02085543 A1 31-10-2002

US 2003094573	A1	22-05-2003	TW 510964 B 21-11-2002
			US 2003094573 A1 22-05-2003
