

(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
27 avril 2006 (27.04.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/042967 A1

(51) Classification internationale des brevets :
E05G 1/14 (2006.01) **G07D 7/10** (2006.01)
B42D 15/00 (2006.01) **D21H 21/48** (2006.01)

(74) Mandataire : **GUIU, Claude**; Cabinet Claude Guiu, 10,
rue Paul Thénard, F-21000 Dijon (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/002594

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
19 octobre 2005 (19.10.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0411152 20 octobre 2004 (20.10.2004) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
FRANÇOIS CHARLES OBERTHUR FIDUCIAIRE
(SA) [FR/FR]; 102 Boulevard Malesherbes, F-75017
PARIS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LE**
BOZEC, Hubert [FR/FR]; 3 Allée des Poiriers, F-35135
CHANTEPIE (FR). **REAU, Régis** [FR/FR]; 5 Impasse
du Four, F-35520 CHAPELLE DES FOUQUEREZ
(FR). **LOHIO, Olivier** [FR/FR]; 5 Rue Legraverend,
F-35000 RENNES (FR). **MAURY, Olivier** [FR/FR]; 53B
Chemin de la Grand Cour, F-69126 BRINDAS (FR).
DEMAIMAY, Florian [FR/FR]; 8 rue Hippolyte Lucas,
F-35000 RENNES (FR). **BORDE, Xavier** [FR/FR]; 2
Allée des Druides, F-35410 OSSE (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR MAKING SECURE VALUABLE DOCUMENTS

(54) Titre : PROCEDE DE SECURISATION DE DOCUMENTS DE VALEUR

(57) Abstract: The invention concerns a method for making secure valuable documents, comprising steps which consists in: incorporating in each document, upon its production, at least one active substance irreversibly changing colour under the effect of an external microwave radiation, said colour change rendering said documents useless and legally identifiable. The invention is characterized in that the external microwave radiation induces an irreversible chemical modification of the active substance by creating an extended π -conjugated system. The invention also concerns a valuable document comprising at least one active substance shifting into an extended π -conjugated system under the effect of an external microwave radiation.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de sécurisation de documents de valeur, comprenant les étapes consistant à intégrer à chaque document, lors de sa fabrication, au moins une substance active changeant de couleur de manière irréversible sous l'effet direct d'un rayonnement micro- onde externe, ledit changement de couleur rendant inutilisable ou légalement identifiable lesdits documents, caractérisé en ce que le rayonnement micro-onde externe induit une modification chimique irréversible de la substance active par la création d'un système π -conjugué étendu. L'invention concerne également un document de valeur comportant au moins une substance active passant sous la forme d'un système π -conjugué étendu coloré sous l'effet d'un rayonnement micro-onde externe.

WO 2006/042967 A1

PROCEDE DE SECURISATION DE DOCUMENTS DE VALEUR

La présente invention concerne un procédé de sécurisation de documents de valeur, notamment de billets de banque, et plus particulièrement un procédé de sécurisation de documents de valeur contenus dans une
5 enceinte de protection ou de transport de sécurité.

Dans le domaine de la protection de documents de valeur, en particulier de billets de banque, il est connu d'utiliser des enceintes de protection dont l'accès est réservé aux seuls détenteurs d'une clef, à support matériel
10 ou immatériel, le conteneur se trouvant par ailleurs dans un environnement contrôlé et sécurisé par exemple au moyen de divers blindages.

Ces enceintes de protection se sont toutefois avérées insuffisantes face à des agressions savamment organisées et
15 puissamment armées. En effet, les verrous installés sur lesdits enceintes sont susceptibles d'être forcés ou désamorcés par lesdits agresseurs sans rendre inutilisables lesdits documents de valeur contenus à l'intérieur desdites enceintes.

20 Une solution à ce problème a alors consisté à utiliser des conteneurs sécurisés dont l'ouverture ou la tentative d'ouverture par une personne non autorisée ou ne possédant pas un moyen d'ouverture adapté, de type clef ou code, déclenche un mécanisme complexe installé à
25 l'intérieur desdits conteneurs aboutissant à la destruction, la détérioration ou au marquage indélébile des documents de valeur contenus à l'intérieur desdits conteneurs, rendant inutilisables ou légalement identifiables lesdits documents.

30 Diverses solutions de ce type consistent notamment à projeter automatiquement un produit colorant ou destructeur sur les documents en cas d'agression. Ces solutions s'avèrent cependant insatisfaisantes au regard des

- 2 -

objectifs à atteindre. En particulier, la trajectoire des produits projetés étant relativement aléatoire, le marquage ou la détérioration des documents de valeur peut s'avérer insuffisant et non homogène sur l'ensemble du ou des documents. Ceci se produit notamment dans le cas de billets
5 de banque regroupés en liasse, pour lesquels seuls les bords des billets sont exposés. En découpant les bords des billets tachés ou détériorés, il est donc envisageable de récupérer sans risque la quasi-totalité des billets stockés
10 à l'intérieur du conteneur.

Pour palier cet inconvénient, une solution proposée par la société AXYTRANS, notamment dans le brevet EP 188155, consiste à déclencher une charge pyrotechnique logée dans le couvercle du conteneur
15 sécurisé, la déflagration de ladite charge provoquant à la fois l'ouverture de réservoirs de liquide marqueur ou destructeur placés à l'intérieur du conteneur et la découpe partielle ou totale de l'ensemble des documents de valeur. Même si cette solution aboutit à une détérioration ou à un
20 marquage en profondeur des billets de banque, le résultat reste encore insuffisant tant au niveau de la proportion de billets physiquement atteints par le liquide, qu'au niveau de la régularité desdites détériorations ou desdits marquages. En particulier, cette solution ne permet pas de
25 maîtriser l'intensité, la forme et le positionnement desdites détériorations ou desdits marquages. Cette hétérogénéité dans la modification physique subie par chacun des billets laisse subsister un doute sur l'origine desdites modifications et, de ce fait, ne permet pas de
30 repérer de façon sûre un billet volé d'un billet non volé.

Par ailleurs, l'utilisation d'une charge pyrotechnique peut présenter un danger potentiel pour le personnel chargé du transport de fonds, ce qui contraint à

- 3 -

adopter des procédures de sécurité relativement précises et fastidieuses lors de la manipulation de tels conteneurs.

Une autre solution antérieure, décrite dans le brevet EP 1 277 881, met en œuvre quant à elle l'incorporation
5 préalable dans les documents de valeur d'un élément actif capable de transformer en chaleur une énergie reçue d'une source électromagnétique extérieure. La chaleur créée provoque, selon le cas, soit une fusion dudit élément
10 actif, soit une combustion locale du document de valeur au niveau dudit élément actif, modifiant ainsi de manière visible l'aspect du document. Le risque dans cette solution est d'aboutir, dans un cas, à une combustion non contrôlée des documents et, par le fait, du conteneur sécurisé lui-même, exposant ainsi les personnes présentes, d'une part, à
15 des dégagements gazeux généralement toxiques et, d'autre part, à une menace grave d'incendie. Dans l'autre cas, l'élément actif devenu liquide s'écoule à travers les pores du papier selon un cheminement relativement aléatoire, aboutissant au final à des modifications non homogènes d'un
20 document à l'autre. Cette solution s'avère donc également insatisfaisante au regard du problème posé.

L'un des buts de l'invention est donc de proposer un nouveau procédé de sécurisation de documents de valeur ne présentant pas les inconvénients de l'art antérieur
25 susmentionné et, en particulier, un procédé de sécurisation de documents de valeur permettant d'aboutir de manière simple et rapide, tout en étant sans risque pour les utilisateurs potentiels, à une modification physique irréversible des documents de valeur, rendant lesdits
30 documents inutilisables ou légalement identifiables, ladite modification pouvant s'effectuer de manière complète, homogène et contrôlée sur l'ensemble des documents de valeur.

- 4 -

A cet égard et conformément à l'invention, il est proposé un procédé de sécurisation de documents de valeur, comprenant les étapes consistant à intégrer à chaque document, lors de sa fabrication, au moins une substance
5 active changeant de couleur de manière irréversible sous l'effet direct de moyens révélateurs, ledit changement de couleur rendant inutilisables ou légalement identifiables lesdits documents, les moyens révélateurs consistant en un rayonnement micro-onde externe ; ledit procédé étant
10 remarquable en ce que le rayonnement micro-onde externe induit une modification chimique irréversible de la substance active par la création d'un système π -conjugué étendu signifiant le passage d'une forme initiale non conjuguée à une forme finale conjuguée.

15 Selon une variante de l'invention, la modification chimique de la substance active comprend la création d'au moins une liaison multiple mono-atomique ou hétéro-atomique.

Selon une autre variante de l'invention, la
20 modification chimique de la substance active comprend la création d'au moins une double liaison carbone-carbone.

Selon une autre variante de l'invention, la modification chimique de la substance active comprend la création d'au moins une triple liaison carbone-carbone.

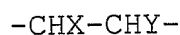
25 Selon une autre variante de l'invention, la modification chimique de la substance active s'accompagne de la libération irréversible d'au moins un produit de réaction.

Selon une autre variante de l'invention, la substance
30 active est constituée d'au moins une molécule comportant au moins un groupement donneur d'électrons par effet mésomère et/ou inductif et d'au moins un groupement accepteur d'électrons par effet mésomère et/ou inductif, lesdits groupements donneur et accepteur d'électrons étant reliés

- 5 -

entre eux par un groupement d'atomes intercalaire susceptible de libérer de manière irréversible, sous l'effet du rayonnement micro-onde externe, ledit produit de réaction, de manière à créer un système π -conjugué étendu.

5 Selon une autre variante de l'invention, le groupement d'atomes intercalaire possède une formule chimique du type :



10 dans laquelle la molécule XY constitue le produit de réaction libéré par la substance active sous l'effet du rayonnement externe.

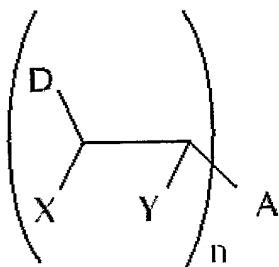
Selon une autre variante de l'invention, l'intégration de la substance active aux documents de valeur est réalisée par incorporation de ladite substance active à au moins un des éléments constitutifs desdits documents de valeur.

20 Selon une autre variante de l'invention, la substance active est incorporée au support de base des documents de valeur, ledit support pouvant être en papier ou en plastique.

Selon une autre variante de l'invention, la substance active est incorporée à une encre imprimée sur lesdits documents de valeur.

25 Selon une autre variante de l'invention, la substance active est incorporée à un vernis recouvrant lesdits documents de valeur.

Selon une autre variante de l'invention, la substance active utilisée lors du procédé de sécurisation active possède une formule générale du type :



dans laquelle :

- D est un groupement donneur d'électrons par effet mésomère et/ou inductif,
- 5 - A est un groupement accepteur d'électrons par effet mésomère et/ou inductif,
- X et Y sont deux groupements susceptibles d'être éliminés sous forme d'une molécule XY sous l'effet d'un rayonnement micro-onde externe,
- 10 - n est un entier.

De telles molécules doivent passer rapidement et de manière irréversible d'une forme non conjuguée, de préférence incolore ou faiblement colorée, à une forme conjuguée, de préférence fortement colorée, sous l'effet
15 d'un rayonnement micro-onde externe.

Selon une variante de l'invention, le groupement D est choisi parmi un polyène, un groupement aromatique, un groupement hétéroaromatique, substitué ou non par des groupements hétéroatomiques, ou un groupement
20 hétéroatomique.

Selon une autre variante de l'invention, le ou les groupements hétéroatomiques sont choisis parmi NH_2 , NR_1R_2 , OH , O^- , OR_1 , SH , S^- , SR_1 , dans lequel R_1 et R_2 désignent des radicaux alkyles, cycloalkyles ou aryles, identiques ou
25 différents.

Selon une autre variante de l'invention, les radicaux cycloalkyles sont choisis parmi les radicaux cycloalkyles monocycliques saturés, tels que les radicaux cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyl, cyclohexyl ou cycloheptyl, ou
30 parmi les radicaux cycloalkyles monocycliques insaturés, tels que les radicaux cyclobutène, cyclopentène, cyclohexène.

Selon une autre variante de l'invention, le groupement aromatique est choisi parmi les radicaux aryles

- 7 -

monocycliques ou polycycliques, tels que les radicaux phényles substitués ou non par un ou plusieurs radicaux alkyles, les radicaux naphtyles, anthryles ou phénanthryles.

5 Selon une autre variante de l'invention, le groupement hétéroaromatique est choisi parmi le radical thiényl, pyrrolyl, furanyl, azathiényl, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux alkyles.

10 Selon une autre variante de l'invention, le groupement A est choisi parmi un ester, un aldéhyde, un nitrile, un nitro, un halogène, un acide carboxylique, l'acide barbiturique, l'acide thiobarbiturique, un polyène, un groupement aromatique, un groupement hétéroaromatique substitué ou non.

15 Selon une autre variante de l'invention, le groupement aromatique est choisi parmi les radicaux monocycliques ou polycycliques, tels que les radicaux phényles substitués ou non par un ou plusieurs radicaux alkyles, les radicaux naphtyles, anthryles ou
20 phénanthryles.

 Selon une autre variante de l'invention, le groupement hétéroaromatique est choisi parmi le radical pyridyl, bipyridyl, phénanthrolyl, terpyridinyl ou quinoleïnyl, substitués ou non par un ou plusieurs radicaux
25 alkyles ou aryles.

 Selon une autre variante de l'invention, les radicaux aryles sont choisis parmi les radicaux aryles monocycliques ou polycycliques, tels que les radicaux phényles substitués ou non par un ou plusieurs radicaux alkyles, les radicaux
30 naphtyles, anthryles ou phénanthryles.

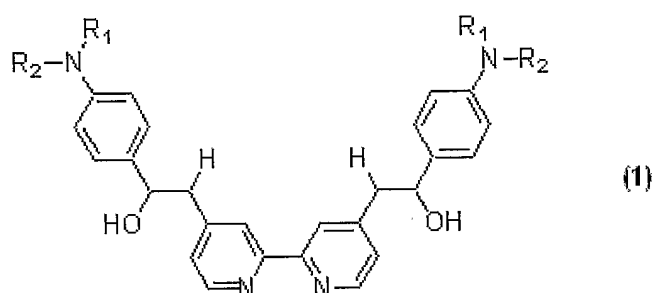
 Selon une autre variante de l'invention, les groupements X et Y sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un halogène, un groupement hydroxy, thiohydroxy, amino, alkoxy, thioalkoxy, mésylate ou tosylate.

- 8 -

Selon une autre variante de l'invention, l'halogène est choisi parmi l'atome de fluor, de chlore, de brome ou d'iode.

Selon une autre variante de l'invention, les radicaux
5 alkyles sont constitués d'une chaîne linéaire ou ramifiée de 1 à 8 atomes de carbone, notamment une chaîne linéaire de 2 à 4 atomes de carbone.

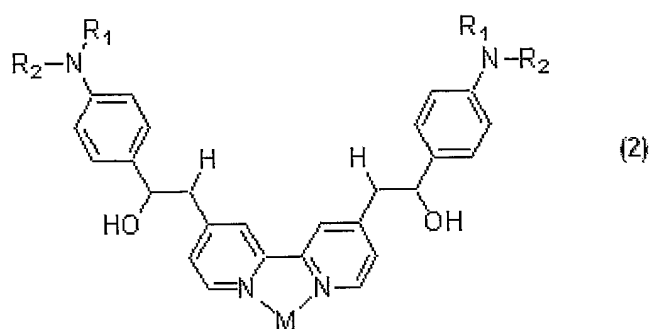
Selon une autre variante de l'invention, la substance active possède la formule générale (1) :



10

dans laquelle R1 et R2 sont des radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, identiques ou différents.

Selon une autre variante de l'invention, la substance active possède la formule générale (2) :



15

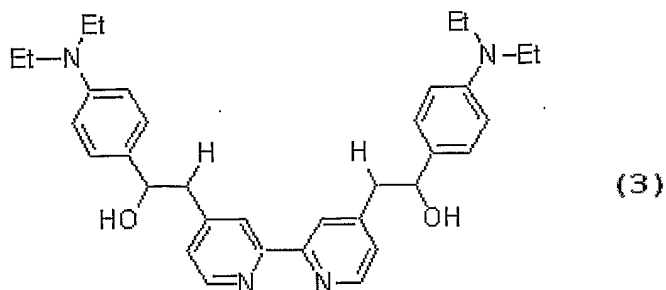
dans laquelle R1 et R2 sont des radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, identiques ou différents, et M est un sel métallique.

Selon une autre variante de l'invention, R1 et R2
20 sont choisis parmi les radicaux éthyles ou butyles.

Selon une autre variante de l'invention, le sel métallique est choisi parmi ZnCl₂ ou ReCO₃Br.

- 9 -

Selon une variante préférée de l'invention, la substance active possède la formule générale (3) :



5 Selon une variante préférée de l'invention, la substance active est thermiquement stable.

 Selon une autre variante préférée de l'invention, la substance active possède un taux de décomposition inférieure ou égale à 5% en poids à 223°C, ledit taux étant
10 mesuré par analyse thermogravimétrique.

 L'invention concerne également l'application du procédé de sécurisation tel que décrit ci-dessus à des billets de banque.

 L'invention concerne également un document de valeur
15 comportant au moins une substance active telle que décrite ci-dessus, ledit document constituant notamment un billet de banque.

 De ce fait, en cas d'agression ou d'effraction d'un conteneur sécurisé contenant lesdits documents de valeur
20 incorporant ladite substance active, il suffit d'activer une source de rayonnement micro-onde présente à l'intérieur dudit conteneur, laquelle expose lesdits documents de valeur à un rayonnement micro-onde adapté pour produire une modification physique de la substance active, en
25 particulier adapté pour modifier la couleur de ladite substance. Le rayonnement micro-onde, pouvant pénétrer au cœur de la matière, agira donc de façon homogène et complète sur l'ensemble du ou des documents. Par ailleurs,

- 10 -

étant donné son action sélective sur la substance active incorporée dans les documents, la modification physique des documents de valeur pourra être localisée et contrôlée de manière à former un motif sensiblement identique sur
5 l'ensemble des documents.

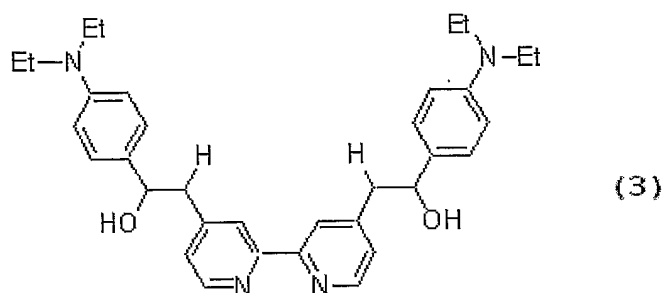
Dans une variante préférée de l'invention, la substance active sera présente dans un vernis de surimpression déposé sur les documents de valeur à sécuriser, ladite substance étant initialement incolore ou
10 faiblement colorée et se colorant fortement lors de son exposition à un rayonnement micro-onde externe. Cette coloration peut notamment provenir de la modification chimique irréversible des molécules constituant ladite substance active, en particulier de la création d'un
15 système π -conjugué étendu. En effet, la création d'un système π -conjugué étendu a pour effet de modifier le spectre d'absorption desdites molécules, et, notamment, de déplacer la bande d'absorption desdites molécules dans le domaine du visible.

20 La Demanderesse a par ailleurs mis en évidence le rôle fondamental joué par la présence de groupement donneur et récepteur d'électrons par effet mésomère et/ou inductif au sein des molécules constituant la substance active dans le mécanisme réactionnel conduisant à la création du
25 système π -conjugué lors de son exposition au rayonnement micro-onde externe. En particulier, selon leur positionnement respectif dans chacune des molécules, ces groupements permettent d'améliorer le phénomène de délocalisation électronique et, donc, favorisent la
30 réaction de conjugaison.

L'invention sera mieux comprise en référence au mode de réalisation préféré décrit ci-dessous.

MODE OPERATOIRE :

Dans une première étape, on synthétise une substance active au sens de l'invention, ladite substance active étant formée à partir de molécules de 4,4'-bisdiéthylaminophényle(hydroxyéthyle)-2,2'-bipyridine, possédant la formule générale (3) :



La synthèse de telles molécules est accessible à l'homme du métier, lequel pourra se référer utilement au document suivant :

"Design and Synthesis of 4,4'- π Conjugated-[2,2']-Bipyridine : a Versatile Class of Tunable Chromophores and Fluorophores." publié en 2001 dans la revue New J.Chem, n°25, pages 1553 à 1566.

Dans un tube de Schlenk, la diisopropylamine (9.51 ml) dans 20 ml de THF est refroidie à -20°C. Le n-butyllithium 1,6 M (35 ml) est ajouté lentement. Après une heure sous agitation à -20°C, la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (5g) en solution dans 100 ml de THF est ajoutée goutte à goutte. Le milieu très sombre qui en résulte est maintenu sous agitation à basse température pendant une heure. Le p-N,N-diéthylaminobenzaldéhyde (10,1g) dissous dans 20 ml de THF est additionné très lentement à -78°C. Le mélange jaune-vert résultant est agité une heure à basse température puis une nuit à température ambiante. Après hydrolyse (60 ml d'eau distillée), le milieu vire au jaune-orangé. Les phases sont

- 12 -

séparées, la phase organique séchée sur MgSO_4 , filtrée et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par un lavage avec de l'éthanol (100 mL) puis filtré sur un verre fritté pour obtenir une poudre blanche (9,5 g, 65 %).

5 Dans une deuxième étape, on prépare une solution de vernis acrylique dopé à 1,3 % en poids par la substance active formée précédemment, en mélangeant, dans 1 ml de tétrahydrofurane THF, 1,5 g de vernis acrylique à base aqueuse possédant la référence 803 675 W dans la gamme
10 PROTECT® commercialisée par la société SICPA avec 20 mg de ladite substance active.

Dans une troisième étape, on découpe des bandelettes de 1 cm de large et de 5 cm de long dans une feuille de papier fiduciaire formé à partir de fibres de coton.

15 Dans une quatrième étape, on dépose la solution de vernis acrylique sur chacune des bandelettes de papier, au moyen d'un système d'applications à barres cylindriques filetées permettant le dépôt d'un film de vernis de 12 microns, ou de 24 microns d'épaisseur.

20 Dans une cinquième étape, on place chacune des bandelettes revêtue de vernis dans la cavité cylindrique d'un four à micro-onde commercialisé sous la marque Discover® par la société américaine CEM Corporation et protégé notamment dans la demande de brevet
25 internationale WO 02/062104. Ce four à micro-onde comporte en particulier une source de rayonnement micro-onde délivrant un faisceau monomode focalisé d'une puissance de 300 W, la fréquence du faisceau produit étant comprise entre 300 MHz et 30 GHz, et, de préférence, étant
30 sensiblement égale à 2,45 GHz. Ce four micro-onde comporte également un guide d'onde communiquant avec la source, au moins une partie du guide d'onde décrivant un arc cylindrique, et une cavité cylindrique entourée par les parties cylindriques du guide d'onde, plusieurs ouvertures

- 13 -

étant formées sur les parois du guide d'onde de manière à faire communiquer le guide d'onde avec la cavité cylindrique. L'intérêt de ce type de four est de concentrer les faisceaux micro-onde sur une zone bien définie de la cavité cylindrique, notamment à l'endroit où l'on positionne les échantillons à tester. Le temps d'irradiation de chaque bandelette de papier varie entre 1 s et 5 min, et, dans ce mode de réalisation préféré, est fixé sensiblement à 30 s.

10

RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Suite à l'exposition des bandelettes de papier au rayonnement micro-onde, on constate que le papier initialement blanc a viré à l'orangé jaune.

15 Comparativement, une bandelette du même papier recouverte par un film de vernis non dopé par la substance active ne présente pas de changement de coloration significative lors de son exposition au même rayonnement micro-onde.

20 La figure 1 représente le spectre d'absorption par réflexion respectivement du papier avant son exposition au rayonnement micro-onde (courbe 1) et après son exposition au rayonnement micro-onde (courbe 2).

Avant son irradiation, le papier présentait une bande d'absorption relativement étroite comprise entre environ 200 et 300 nm, c'est-à-dire en dehors du domaine du visible : le papier ne présentait donc pas de couleur.

Après son irradiation, le papier présente une bande d'absorption large comprise entre environ 370 et 650 nm, en particulier centrée autour de 430 nm : le papier apparaît donc coloré.

30

Par ailleurs, en soumettant la molécule (3) à une analyse thermogravimétrique, on mesure un taux de décomposition de ladite molécule sensiblement égal à 5% en

- 14 -

poids à 223°C : la molécule (3) est donc thermiquement stable.

Enfin, il va de soi que le mode de réalisation présenté ci-dessous n'est nullement limitatif, d'autres
5 modifications ou ajouts pouvant être envisagés sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de sécurisation de documents de valeur, comprenant les étapes consistant à intégrer à chaque document, lors de sa fabrication, au moins une substance
5 active changeant de couleur de manière irréversible sous l'effet direct de moyens révélateurs, ledit changement de couleur rendant inutilisable ou légalement identifiable lesdits documents, les moyens révélateurs consistant en un rayonnement micro-onde externe, **caractérisé** en ce que le
10 rayonnement micro-onde externe induit une modification chimique irréversible de la substance active par la création d'un système π -conjugué étendu.

2 - Procédé de sécurisation de documents de valeur selon la revendication 1, **caractérisé** en ce que la
15 modification chimique de la substance active comprend la création d'au moins une liaison multiple mono ou hétéroatomique.

3 - Procédé de sécurisation de documents de valeur selon la revendication précédente, **caractérisé** en ce que la
20 modification chimique de la substance active comprend la création d'au moins une double liaison carbone-carbone.

4 - Procédé de sécurisation de documents de valeur selon la revendication 2, **caractérisé** en ce que la
modification chimique de la substance active comprend la
25 création d'au moins une triple liaison carbone-carbone.

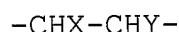
5 - Procédé de sécurisation de documents de valeur selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé** en ce que la modification chimique de la substance active s'accompagne de la libération irréversible
30 d'au moins un produit de réaction.

6 - Procédé de sécurisation de documents de valeur selon la revendication précédente, **caractérisé** en ce que la

- 16 -

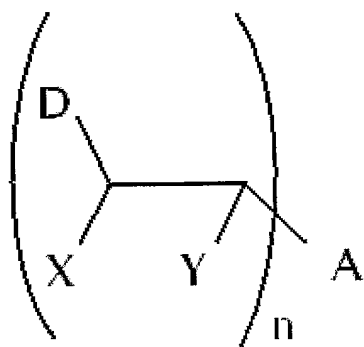
substance active est constituée d'au moins une molécule comportant au moins un groupement donneur d'électrons par effet mésomère et/ou inductif et au moins un groupement accepteur d'électrons par effet mésomère et/ou inductif, lesdits groupements donneur et accepteur d'électrons étant reliés entre eux par un groupement d'atomes intercalaire susceptible de libérer de manière irréversible, sous l'effet du rayonnement micro-onde externe, ledit produit de réaction, de manière à créer un système π -conjugué étendu.

7 - Procédé de sécurisation selon la revendication précédente, **caractérisé** en ce que le groupement d'atomes intercalaire possède une formule chimique du type :



dans laquelle la molécule XY constitue le produit de réaction libéré par la substance active sous l'effet du rayonnement micro-onde externe.

8 - Procédé de sécurisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé** en ce que la substance active possède une formule générale du type :



20

dans laquelle :

- D est un groupement donneur d'électrons par effet mésomère et/ou inductif,
- A est un groupement accepteur d'électrons par effet mésomère et/ou inductif,

25

- 17 -

- X et Y sont deux groupements susceptibles d'être éliminés sous forme d'une molécule XY sous l'effet d'un rayonnement micro-onde externe,

- n est un entier.

5 9 - Procédé de sécurisation selon la revendication précédente, **caractérisé** en ce que le groupement D est choisi parmi un polyène, un groupement aromatique, un groupement hétéroaromatique, substitué ou non par des groupements hétéroatomiques, ou un groupement
10 hétéroatomique.

 10 - Procédé de sécurisation selon la revendication précédente, **caractérisé** en ce que le ou les groupements hétéroatomiques sont choisis parmi NH_2 , NR_1R_2 , OH , O^- , OR_1 , SH , S^- , SR_1 , dans lequel R_1 et R_2 désignent des
15 radicaux alkyles, cycloalkyles ou aryles, identiques ou différents.

 11 - Procédé de sécurisation selon la revendication précédente, **caractérisé** en ce que les radicaux cycloalkyles sont choisis parmi les radicaux cycloalkyles monocycliques
20 saturés, tels que les radicaux cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyl, cyclohexyl ou cycloheptyl, ou parmi les radicaux cycloalkyles monocycliques insaturés, tels que les radicaux cyclobutène, cyclopentène, cyclohexène.

 12 - Procédé de sécurisation selon la
25 revendication 9, **caractérisé** en ce que le groupement aromatique est choisi parmi les radicaux aryles monocycliques ou polycycliques, tels que les radicaux phényles substitués ou non par un ou plusieurs radicaux alkyles, les radicaux naphtyles, anthryles ou
30 phénanthryles.

 13 - Procédé de sécurisation selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, **caractérisé** en ce que le groupement hétéroaromatique est choisi parmi le radical

- 18 -

thiényl, pyrrolyl, furanyl, azathiényl, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux alkyles.

14 - Procédé de sécurisation selon la revendication 8, **caractérisé** en ce que le groupement A est
5 choisi parmi un ester, un aldéhyde, un nitrile, un nitro, un halogène, un acide carboxylique, l'acide barbiturique, l'acide thiobarbiturique, un polyène, un groupement aromatique, un groupement hétéroaromatique substitué ou non.

10 15 - Procédé de sécurisation selon la revendication précédente, **caractérisé** en ce que le groupement aromatique est choisi parmi les radicaux monocycliques ou polycycliques, tels que les radicaux phényles substitués ou non par un ou plusieurs radicaux alkyles, les radicaux
15 naphtyles, anthryles ou phénanthryles.

16 - Procédé de sécurisation selon la revendication 14, **caractérisé** en ce que le groupement hétéroaromatique est choisi parmi le radical pyridyl, bipyridil, phenanthrolyl, terpyridinyl ou quinoleïnyl,
20 substitués ou non par un ou plusieurs radicaux alkyles ou aryles.

17 - Procédé de sécurisation selon la revendication 10 ou la revendication 16, **caractérisé** en ce que les radicaux aryles sont choisis parmi les radicaux
25 aryles monocycliques ou polycycliques, tels que les radicaux phényles substitués ou non par un ou plusieurs radicaux alkyles, les radicaux naphtyles, anthryles ou phénanthryles.

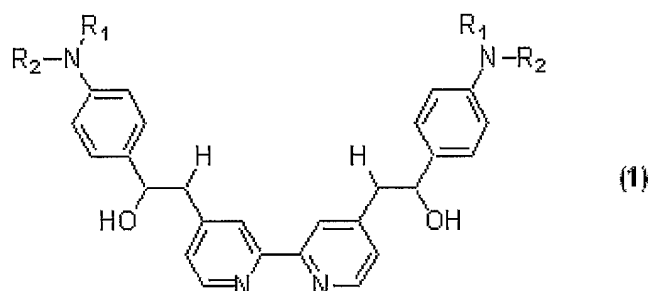
18 - Procédé de sécurisation selon la revendication 8, **caractérisé** en ce que les groupements X
30 et Y sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un halogène, un groupement hydroxy, thiohydroxy, amino, alkoxy, thioalkoxy, mésylate ou tosylate.

- 19 -

19 - Procédé de sécurisation selon la revendication 14 ou la revendication 18, **caractérisé** en ce que l'halogène est choisi parmi l'atome de fluor, de chlore, de brome ou d'iode.

5 20 - Procédé de sécurisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 17, **caractérisé** en ce que les radicaux alkyles sont constitués d'une chaîne linéaire ou ramifiée de 1 à 8 atomes de carbone, notamment une chaîne linéaire de 2 ou 4 atomes de carbone.

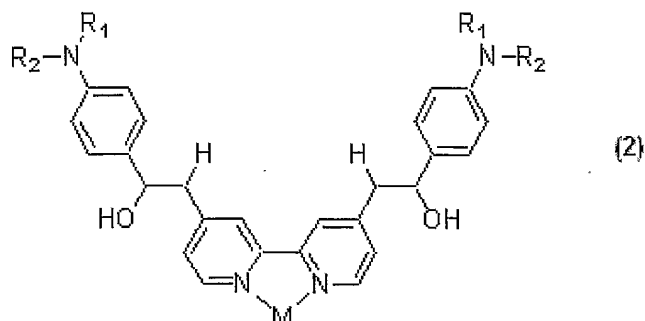
10 21 - Procédé de sécurisation selon la revendication 8, **caractérisé** en ce que la substance active possède la formule générale (1) :



dans laquelle R1 et R2 sont des radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, identiques ou différents.

15

22 - Procédé de sécurisation selon la revendication 8, **caractérisé** en ce que la substance active possède la formule générale (2) :

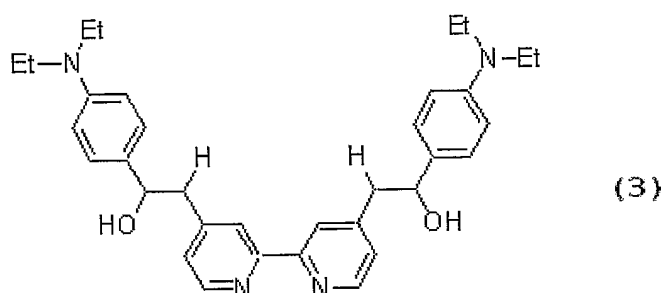


20 dans laquelle R1 et R2 sont des radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, identiques ou différents, et M est un sel métallique.

- 20 -

23 - Procédé de sécurisation selon la revendication 21 ou la revendication 22, **caractérisé** en ce que R1 et R2 sont choisis parmi les radicaux éthyles ou butyles.

5 24 - Procédé de sécurisation selon la revendication précédente, **caractérisé** en ce que la substance active possède la formule générale (3) :



25 - Procédé de sécurisation selon la revendication 22 ou la revendication 23, **caractérisé** en ce que le sel métallique est choisi parmi ZnCl_2 ou ReCO_3Br .

26 - Procédé de sécurisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé** en ce que la substance active est stable thermiquement.

15 27 - Procédé de sécurisation selon la revendication précédente, **caractérisé** en ce que la substance active possède un taux de décomposition inférieure ou égale à 5% en poids à 223°C, ledit taux étant mesuré par analyse thermogravimétrique.

20 28 - Procédé de sécurisation de documents de valeur selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé** en ce que l'intégration de la substance active aux documents de valeur est réalisée par incorporation de ladite substance active à au moins un des éléments
25 constitutifs desdits documents de valeur.

29 - Procédé de sécurisation de documents de valeur selon la revendication précédente, **caractérisé** en ce que la substance active est incorporée au support de base des

- 21 -

documents de valeur, ledit support pouvant être en papier ou en plastique.

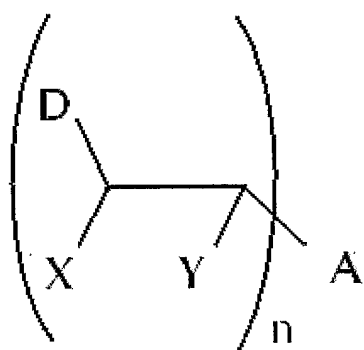
30 - Procédé de sécurisation de documents de valeur selon la revendication 28 ou la revendication 25, **caractérisé** en ce que la substance active est incorporée à une encre imprimée sur lesdits documents de valeur.

31 - Procédé de sécurisation de documents de valeur selon l'une quelconque des revendications 28 à 30, **caractérisé** en ce que la substance active est incorporée à un vernis recouvrant lesdits documents de valeur.

32 - Application du procédé de sécurisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 31 à des billets de banque.

33 - Document de valeur comportant au moins une substance active changeant de couleur de manière irréversible et sous l'effet direct de moyens révélateurs consistant en un rayonnement micro-onde externe, **caractérisé** en ce que ladite substance active est constituée d'au moins une molécule comportant au moins un groupement donneur d'électrons par effet mésomère et/ou inductif et au moins un groupement accepteur d'électrons par effet mésomère et/ou inductif, lesdits groupements donneur et accepteur d'électrons étant reliés entre eux par un groupement d'atomes intercalaire susceptible de libérer de manière irréversible, sous l'effet du rayonnement micro-onde externe, un produit de réaction, de manière à créer un système π -conjugué étendu.

34 - Document de valeur selon la revendication 33, caractérisé en ce que la substance active possède une formule générale du type :



dans laquelle :

- D est un groupement donneur d'électrons par effet mésomère et/ou inductif,
- 5 - A est un groupement accepteur d'électrons par effet mésomère et/ou inductif,
- X et Y sont deux groupements susceptibles d'être éliminés sous forme d'une molécule XY sous l'effet d'un rayonnement micro-onde externe,
- 10 - n est un entier.

35 - Document de valeur selon la revendication 33,
caractérisé en ce qu'il constitue un billet de banque.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2005/002594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
E05G1/14 B42D15/00 G07D7/10 D21H21/48

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)
C07D G07D D21H

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	"Design and synthesis of 4,4'-pi-conjugated'2,2'-bipyridines: a versatile class of tunable chromophores and fluorophores" NEW J. CHEM., no. 25, 2001, pages 1553-1566, XP009050319 cited in the application voir en particulier le résumé ----- -/-	1-35



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 document 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 March 2006

Date of mailing of the international search report

09/03/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Naeslund, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2005/002594

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 277 881 A (BANQUE DE FRANCE) 22 January 2003 (2003-01-22) cited in the application paragraph '0037! paragraph '0055! paragraphs '0056!, '0059! paragraph '0071! paragraph '0072! paragraph '0073! claims 1,2,6,12,13 -----	1, 32, 33
A	DE 198 38 893 A1 (STORA SPEZIALPAPIERE GMBH; MITSUBISHI HITEC PAPER FLENSBURG GMBH) 9 March 2000 (2000-03-09) cited in the application the whole document -----	1-35
A	WO 02/062104 A (CEM CORPORATION; JENNINGS, WILLIAM, EDWARD) 8 August 2002 (2002-08-08) cited in the application the whole document -----	1-35
A	FR 2 574 845 A (AXYTEL) 20 June 1986 (1986-06-20) the whole document -----	1-35
A	FR 2 791 922 A (AXYTRANS) 13 October 2000 (2000-10-13) the whole document -----	1-35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2005/002594

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1277881	A	22-01-2003	FR 2827618 A1	24-01-2003
DE 19838893	A1	09-03-2000	AT 209109 T	15-12-2001
			WO 0012321 A1	09-03-2000
			EP 1028853 A1	23-08-2000
			ES 2165240 T3	01-03-2002
			JP 2002523268 T	30-07-2002
			US 6440898 B1	27-08-2002
WO 02062104	A	08-08-2002	AT 277494 T	15-10-2004
			CA 2436090 A1	08-08-2002
			DE 60201330 D1	28-10-2004
			DE 60201330 T2	17-02-2005
			EP 1356710 A2	29-10-2003
			JP 2004523863 T	05-08-2004
			US 2002117498 A1	29-08-2002
			US 2002121513 A1	05-09-2002
			US 2003089706 A1	15-05-2003
			US 2002101310 A1	01-08-2002
FR 2574845	A	20-06-1986	AU 580824 B2	02-02-1989
			AU 5131185 A	19-06-1986
			CA 1267041 A1	27-03-1990
			DE 3569952 D1	08-06-1989
			EP 0188155 A1	23-07-1986
			ES 8701287 A1	16-02-1987
			JP 1972036 C	27-09-1995
			JP 6104397 B	21-12-1994
			JP 61199998 A	04-09-1986
			PT 81677 A	02-01-1986
			US 4712489 A	15-12-1987
FR 2791922	A	13-10-2000	AT 232470 T	15-02-2003
			AU 3825000 A	14-11-2000
			DE 60001422 D1	20-03-2003
			DE 60001422 T2	24-12-2003
			DK 1198353 T3	10-06-2003
			EP 1198353 A1	24-04-2002
			ES 2193060 T3	01-11-2003
			WO 0061374 A1	19-10-2000
			PT 1198353 T	30-06-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2005/002594

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
E05G1/14 B42D15/00 G07D7/10 D21H21/48

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)
C07D G07D D21H

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	"Design and synthesis of 4,4'-pi-conjugated '2,2'-bipyridines: a versatile class of tunable chromophores and fluorophores" NEW J. CHEM., no. 25, 2001, pages 1553-1566, XP009050319 cité dans la demande voir en particulier le résumé ----- -/--	1-35

☒ 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

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 mars 2006

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/03/2006

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Naeslund, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2005/002594

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 277 881 A (BANQUE DE FRANCE) 22 janvier 2003 (2003-01-22) cité dans la demande alinéa '0037! alinéa '0055! alinéas '0056!, '0059! alinéa '0071! alinéa '0072! alinéa '0073! revendications 1,2,6,12,13 -----	1,32,33
A	DE 198 38 893 A1 (STORA SPEZIALPAPIERE GMBH; MITSUBISHI HITEC PAPER FLENSBURG GMBH) 9 mars 2000 (2000-03-09) cité dans la demande le document en entier -----	1-35
A	WO 02/062104 A (CEM CORPORATION; JENNINGS, WILLIAM, EDWARD) 8 août 2002 (2002-08-08) cité dans la demande le document en entier -----	1-35
A	FR 2 574 845 A (AXYTEL) 20 juin 1986 (1986-06-20) le document en entier -----	1-35
A	FR 2 791 922 A (AXYTRANS) 13 octobre 2000 (2000-10-13) le document en entier -----	1-35

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2005/002594

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1277881	A	22-01-2003	FR 2827618 A1	24-01-2003
DE 19838893	A1	09-03-2000	AT 209109 T	15-12-2001
			WO 0012321 A1	09-03-2000
			EP 1028853 A1	23-08-2000
			ES 2165240 T3	01-03-2002
			JP 2002523268 T	30-07-2002
			US 6440898 B1	27-08-2002
WO 02062104	A	08-08-2002	AT 277494 T	15-10-2004
			CA 2436090 A1	08-08-2002
			DE 60201330 D1	28-10-2004
			DE 60201330 T2	17-02-2005
			EP 1356710 A2	29-10-2003
			JP 2004523863 T	05-08-2004
			US 2002117498 A1	29-08-2002
			US 2002121513 A1	05-09-2002
			US 2003089706 A1	15-05-2003
			US 2002101310 A1	01-08-2002
FR 2574845	A	20-06-1986	AU 580824 B2	02-02-1989
			AU 5131185 A	19-06-1986
			CA 1267041 A1	27-03-1990
			DE 3569952 D1	08-06-1989
			EP 0188155 A1	23-07-1986
			ES 8701287 A1	16-02-1987
			JP 1972036 C	27-09-1995
			JP 6104397 B	21-12-1994
			JP 61199998 A	04-09-1986
			PT 81677 A	02-01-1986
			US 4712489 A	15-12-1987
FR 2791922	A	13-10-2000	AT 232470 T	15-02-2003
			AU 3825000 A	14-11-2000
			DE 60001422 D1	20-03-2003
			DE 60001422 T2	24-12-2003
			DK 1198353 T3	10-06-2003
			EP 1198353 A1	24-04-2002
			ES 2193060 T3	01-11-2003
			WO 0061374 A1	19-10-2000
			PT 1198353 T	30-06-2003