

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Numéro de publication: **0 530 059 B1**

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

49 Date de publication du fascicule du brevet: **20.09.95** 51 Int. Cl.⁸: **D21H 21/46, B41M 3/14**

21 Numéro de dépôt: **92401979.7**

22 Date de dépôt: **09.07.92**

54 **Systeme d'authentification réversible d'un papier de sécurité.**

30 Priorité: **29.07.91 FR 9109549**

43 Date de publication de la demande:
03.03.93 Bulletin 93/09

45 Mention de la délivrance du brevet:
20.09.95 Bulletin 95/38

84 Etats contractants désignés:
AT BE DE ES GB IT NL SE

56 Documents cités:
EP-A- 0 174 885
DE-C- 397 363

73 Titulaire: **ARJO WIGGINS S.A.**
117 quai du Président Roosevelt
F-92442 Issy-les-Moulineaux (FR)

72 Inventeur: **Dubois, Sandrine**
1 route des Gorges
F-38500 Voiron (FR)

74 Mandataire: **Portal, Gérard et al**
Cabinet Beau de Loménie
158, rue de l'Université
F-75340 Paris Cédex 07 (FR)

EP 0 530 059 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne un papier de sécurité authentifiable à l'aide de moyens formant une trace colorée sur le papier, cette trace étant effaçable.

On connaît différents papiers de sécurité authentifiables à l'aide de compositions d'authentification. De tels papiers sont décrits par exemple dans la demande de brevet européen EP-A-391 542, déposée par WIGGINS TEAPE. Dans cette demande on décrit un système d'authentification d'un papier de sécurité qui comprend en combinaison, un papier de sécurité comportant à la fois un amidon et un sel d'iodate et une composition d'authentification constituée d'une solution acide d'un iodure, le système étant tel que lorsqu'on applique la composition d'authentification sur le papier de sécurité authentique, l'iode est généré et on produit une coloration amidoniode caractéristique.

On a décrit aussi dans le brevet allemand DE-C-856 842 un papier qui contient un indicateur de pH, cet indicateur se colorant différemment lorsqu'on humecte le papier avec de l'eau ayant un certain pH. Cependant, le papier ainsi obtenu a la coloration initiale de l'indicateur de pH. Par exemple, si on utilise comme indicateur du bleu de bromophénol, le papier est jaune. Si on humidifie, il se forme une trace bleue.

On a décrit dans le brevet allemand DE-C-397 363, un procédé de fabrication d'un papier de sécurité tel que l'on introduit dans le papier des colorants sulfurés, des colorants au cuivre qui donnent, par traitement avec des agents alcalins ou réducteurs, une coloration qui sous l'action de l'air disparaît à nouveau, de telle sorte que le colorant initial est régénéré.

Cependant, jusqu'à présent, on n'a jamais décrit ni suggéré un système d'authentification qui comprend un papier de sécurité sur lequel on peut réaliser des marques ou traces à l'aide d'une composition d'authentification, les marques étant effaçables par une seconde composition.

Un but de l'invention est donc de pouvoir effectuer une authentification d'un papier de sécurité, cette authentification étant non destructrice.

Un autre but de l'invention est de pouvoir contrôler rapidement un papier de sécurité et sans nuire à l'aspect initial du papier.

Un autre but de l'invention est d'obtenir un papier de sécurité authentifiable de façon réversible, ce papier ayant une couleur blanche.

A cet effet, l'invention concerne un système d'authentification d'un papier de sécurité comprenant, en combinaison :

- un papier de sécurité comportant un premier réactif chimique (1) n'altérant pas de façon significative la couleur du papier,

- une composition d'authentification comprenant un second réactif chimique (2) formant un produit coloré avec (1),
- une composition d'effacement du produit coloré.

L'invention concerne selon un autre mode de réalisation un système d'authentification d'un papier de sécurité comprenant, en combinaison :

- un papier de sécurité comportant un premier réactif chimique (1) n'altérant pas de façon significative la couleur du papier,
- une composition d'effacement du produit coloré, ladite composition étant disposée partiellement à la surface du papier, pour former une zone désensibilisée,
- une composition d'authentification comprenant un second réactif chimique (2) formant un produit coloré avec (1), hors de la zone désensibilisée.

Dans un premier cas particulier, l'invention concerne un système d'authentification d'un papier de sécurité comprenant, en combinaison :

- un papier de sécurité comportant comme réactif (1) un complexant des ions des métaux de transition,
- une composition d'authentification comprenant comme réactif des ions (2) des métaux de transition formant un complexe coloré avec (1),
- une composition d'effacement du complexe coloré.

On peut également envisager que le papier comporte les ions des métaux de transition et que la composition d'authentification comporte le complexant de ces ions.

Pour une combinaison plus particulière, le complexant est l'ion thiocyanate, utilisé sous forme de sels choisis notamment parmi ses sels de potassium ou d'ammonium ou de sodium ; les ions des métaux de transition sont plus préférentiellement des ions du cuivre ou du cobalt, notamment du cuivre II ou du cobalt II, utilisés sous forme de sels comme le chlorure ou le sulfate de cuivre par exemple ; la composition d'effacement comprend un réducteur comme les ions sulfite ou bisulfite.

Selon un mode de réalisation préféré de cette combinaison, le papier comprend un thiocyanate de potassium, la composition d'authentification comprend un chlorure de cuivre et la composition d'effacement comprend du sulfite de sodium.

Il est possible qu'inversement le papier comporte le chlorure de cuivre et que la composition d'authentification contienne le thiocyanate.

Pour une autre combinaison plus particulière, le complexant est l'ion thiocyanate, utilisé sous forme de sels choisis notamment parmi ses sels de potassium ou d'ammonium ou de sodium ; les ions des métaux de transition sont des ions du fer,

notamment du fer III, utilisés sous forme de ses sels comme le chlorure ferrique; la composition d'effacement comprend des ions fluorures.

Selon un mode de réalisation préféré de cette combinaison, le papier comprend un thiocyanate de potassium; la composition d'authentification comprend du chlorure ferrique à un pH inférieur ou égal à 3; la composition d'effacement comprend du fluorure de sodium.

Dans un second cas particulier, l'invention concerne un système d'authentification d'un papier de sécurité comprenant, en combinaison :

- un papier de sécurité comportant comme réactif (1) un indicateur coloré acido-basique incolore au pH du papier [de préférence à pH neutre (pH = 6 à 8)],
- une composition d'authentification comprenant comme réactif (2) soit un acide soit une base afin d'obtenir l'indicateur sous sa forme colorée,
- une composition d'effacement comprenant soit une base soit un acide afin d'obtenir à nouveau l'indicateur sous sa forme incolore.

Le papier à authentifier est à base de fibres de cellulose et/ou de fibres synthétiques. Il peut s'agir éventuellement d'un papier synthétique réalisé à partir d'un film plastique, éventuellement chargé et/ou couché.

Le papier peut contenir d'autres éléments de sécurité (fibres fluorescentes, planchettes, filigranes, réactifs chimiques d'infalsification, etc...).

Ce papier peut convenir pour de nombreuses applications pour lutter contre la contrefaçon (billets d'entrée à des manifestations culturelles ou sportives, tickets de transport, visas, étiquettes notamment pour objets de valeur et/ou protégés par copyright, etc...).

Le réactif que comporte ce papier peut être introduit en masse ou mis sur sa surface par couchage, imprégnation ou encollage ou par impression. Il peut être mis sous la forme de motifs.

La composition authentifiante peut être avantageusement mise dans un stylo feutre, un stylo à encre ou un tampon encreur. De même la composition d'effacement peut être mise dans un stylo.

On peut également envisager un système automatisé pour réaliser l'authentification.

La description suivante, en regard des exemples annexés, permettra de comprendre comment l'invention peut être mise en pratique.

EXEMPLE 1

On fabrique un papier de sécurité sur une machine à papier du type FOU DRINIER à partir d'une suspension aqueuse de fibres de cellulose et divers agents couramment utilisés en papeterie.

On réalise une composition aqueuse de thiocyanate de potassium à 5 % en poids sec. On dépose cette composition en surface du papier, par exemple en presse encolleuse.

On réalise une composition d'authentification en mettant en solution aqueuse 100 g/l de chlorure de cuivre.

On réalise une composition d'effacement en mettant en solution aqueuse 100 g/l de sulfite de sodium.

Lorsqu'on applique la composition d'authentification, contenue par exemple dans un stylo feutre, sur le papier à authentifier, il se forme une marque colorée pouvant aller du gris-vert au noir profond selon les quantités de chaque réactif mises en présence (pour les quantités citées dans l'exemple on obtient un noir profond). On fait disparaître cette marque en appliquant la composition de sulfite de sodium contenue par exemple dans un autre stylo feutre.

On a donc pu vérifier l'authenticité du papier sans le dégrader. La marque colorée peut être effacée plusieurs jours après sa formation.

EXEMPLE COMPARATIF

On prend un papier quelconque utilisé pour l'impression ou l'écriture. On passe la composition d'authentification sur ce papier, à l'aide d'un stylo contenant cette composition. Aucune marque n'apparaît. On en déduit donc que le papier n'est pas authentique.

EXEMPLE 2

On réalise un papier comme dans l'exemple 1 traitée en surface par la même solution de thiocyanate.

On réalise une composition d'authentification en mettant en solution aqueuse 16 g/l de chlorure ferrique à un pH inférieur ou égal à 3.

On réalise une composition d'effacement en mettant en solution aqueuse 50 g/l de fluorure de sodium.

Lorsqu'on applique la composition d'authentification, contenue par exemple dans un stylo feutre, sur le papier à authentifier, il se forme une marque colorée rouge sang.

On efface cette marque en appliquant la solution de fluorure.

Lorsqu'on applique la composition authentifiante sur un papier non traitée il se forme une trace jaune clair, couleur de la solution ferrique.

EXEMPLE 3

On réalise un papier comme dans l'exemple 1 en milieu neutre; le pH du papier est d'environ 7.

On le traite en surface, en presse encolleuse, avec une solution aqueuse d'un indicateur coloré, la phénolphtaléine à pH 7.

On réalise une composition d'authentification en mettant en solution aqueuse une base faible, par exemple du carbonate de sodium.

On réalise une composition d'effacement en mettant en solution aqueuse un acide faible, par exemple de l'acide acétique.

Lorsqu'on applique la composition authentifiante sur le papier, il se forme une marque colorée rose fuschia.

Lorsque qu'on applique la composition d'acide acétique, la marque disparaît.

Revendications

1. Système d'authentification d'un papier de sécurité comprenant, en combinaison :
 - un papier de sécurité comportant a premier réactif chimique (1) n'altérant pas de façon significative la couleur du papier,
 - une composition d'authentification comprenant a second réactif chimique (2) formant un produit coloré avec (1),
 - une composition solide ou liquide d'effacement du produit coloré.
2. Système d'authentification selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comporte a combinaison :
 - un papier de sécurité comportant a premier réactif clinique (1) n'altérant pas de façon significative la couleur du papier,
 - une composition d'effacement du produit coloré, ladite composition étant disposée partiellement à la surface du papier, pour former une zone désensibilisée,
 - une composition d'authentification comprenant a second réactif chimique (2) formant un produit coloré avec (1), hors de la zone désensibilisée.
3. Système d'authentification selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comporte en combinaison :
 - un papier de sécurité comportant comme réactif (1) un complexant des ions des métaux de transition,
 - une composition d'authentification comprenant comme réactif (2) des ions des métaux de transition formant un complexe coloré avec (1),
 - une composition d'effacement du complexe coloré.
4. Système d'authentification selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comporte en combinaison :
 - un papier de sécurité comportant comme réactif (1) des ions des métaux de transition,
 - une composition d'authentification comprenant comme réactif (2) un complexant des ions des métaux de transition formant un complexe coloré avec (1),
 - une composition d'effacement du complexe coloré.
5. Système d'authentification selon les revendications 3 ou 4, caractérisé par le fait que le complexant est l'ion thiocyanate, que les ions des métaux de transition sont des ions du cuivre ou de cobalt, notamment du cuivre II ou du cobalt II et que la composition d'effacement comprend un réducteur.
6. Système d'authentification selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le réducteur est un ion sulfite ou bisulfite.
7. Système d'authentification selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisé par le fait que le papier comprend du thiocyanate de potassium ou d'ammonium ou de sodium, que la composition d'authentification comprend du chlorure ou du sulfate de cuivre II et que la composition d'effacement comprend du sulfite de sodium.
8. Système d'authentification selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le complexant est l'ion thiocyanate, que les ions des métaux de transition sont des ions du fer, notamment du fer III et que la composition d'effacement comprend des ions fluorures.
9. Système d'authentification selon l'une des revendications 3 ou 8, caractérisé par le fait que le papier comprend du thiocyanate de potassium ou d'ammonium ou de sodium, que la composition d'authentification comprend du chlorure ferrique (à un pH inférieur ou égal à 3) et que la composition d'effacement comprend du fluorure de sodium.
10. Système d'authentification selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comporte en combinaison :
 - un papier de sécurité comportant comme réactif (1) un indicateur coloré acido-basique incolore au pH du papier ,
 - une composition d'authentification comprenant comme réactif (2) soit un acide

soit une base afin d'obtenir l'indicateur sous sa forme colorée,
 - une composition solide ou liquide d'effacement comprenant soit une base soit un acide afin de réobtenir l'indicateur sous sa forme incolore.

5

Claims

1. System for the authentication of a security paper comprising, in combination:

10

- a security paper containing a first chemical reagent (1) which does not significantly affect the colour of the paper,
- an authenticating composition comprising a second chemical reagent (2) forming a coloured product with (1),
- a solid or liquid composition for obliterating the coloured product.

15

20

2. Authentication system according to claim 1, characterized by the fact that it comprises, in combination:

- a security paper comprising a first chemical reagent (1) which does not significantly affect the colour of the paper,
- a composition for obliterating the coloured product, said composition being partly applied on the surface of the paper, in order to form a desensitized zone,
- an authenticating composition comprising a second chemical reagent (2) forming a coloured product with (1), outside the desensitized zone.

25

30

35

3. Authentication system according to claim 1, characterized by the fact that it contains, in combination:

- a security paper comprising as reagent (1) a complexing agent for the transition metal ions,
- an authenticating composition comprising as reagent (2) transition metal ions, forming a coloured complex with (1),
- a composition for obliterating the coloured complex.

40

45

4. Authentication system according to claim 1, characterized by the fact that it contains, in combination:

50

- a security paper comprising transition metal ions as reagent (1),
- an authenticating composition comprising as reagent (2) a complexing agent for the transition metal ions, forming a coloured complex with (1),
- a composition for obliterating the coloured complex.

55

5. Authentication system according to claims 3 or 4, characterized by the fact that the complexing agent is the thiocyanate ion, that the transition metal ions are copper or cobalt ions, notably copper II or cobalt II ions, and that the obliterating composition contains a reducing agent.

6. Authentication system according to claim 5, characterized by the fact that the reducing agent is a sulfite or bisulfite ion.

7. Authentication system according to one of claims 3 to 6, characterized by the fact that the paper comprises potassium or ammonium or sodium thiocyanate, that the authenticating composition comprises copper II sulfate or chloride and that the obliterating composition comprises copper II sulfate or chloride and that the obliterating composition comprises sodium sulfite.

8. Authentication system according to claim 3, characterized by the fact that the complexing agent is the thiocyanate ion, that the transition metal ions are iron ions, notably iron III ions, and that the obliterating composition comprises fluoride ions.

9. Authentication system according to one of claims 3 or 8, characterized by the fact that the paper comprises potassium or ammonium or sodium thiocyanate, that the authenticating composition comprises iron chloride (at a pH less than or equal to 3) and that the obliterating composition comprises sodium fluoride.

10. Authentication system according to claim 1, characterized by the fact that it comprises, in combination:

- a security paper comprising as reagent (1) an acid-base coloured indicator which is colourless at the pH of the paper,
- an authenticating composition comprising as reagent (2) either an acid or a base in order to obtain the indicator in its coloured form,
- a solid or liquid composition comprising either a base or an acid in order to re-obtain the indicator under its colourless form.

Patentansprüche

1. System zur Authentifizierung eines Sicherheitspapiers, das umfaßt eine Kombination aus:

- einem Sicherheitspapier, das ein erstes chemisches Reagens (1) enthält, das die Farbe des Papiers nicht signifikant verändert,
 - einer Authentifizierungs-Zusammensetzung, die ein zweites chemisches Reagens (2) enthält, das mit (1) ein gefärbtes Produkt bildet, und
 - einer festen oder flüssigen Zusammensetzung zur Auslöschung des gefärbten Produkts.
2. Authentifizierungs-System nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt eine Kombination aus:
- einem Sicherheitspapier, das ein erstes chemisches Reagens (1) enthält, das die Farbe des Papiers nicht signifikant verändert,
 - einer Zusammensetzung zur Auslöschung des gefärbten Produkts, die partiell auf der Oberfläche des Papiers angeordnet ist, zur Bildung einer desensibilisierten Zone, und
 - einer Authentifizierungs-Zusammensetzung, die ein zweites chemisches Reagens (2) enthält, das außerhalb der desensibilisierten Zone mit (1) ein gefärbtes Produkt bildet.
3. Authentifizierungs-System nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt eine Kombination aus:
- einem Sicherheitspapier, das als Reagens (1) einen Komplexbildner für Ionen der Übergangsmetalle enthält,
 - einer Authentifizierungs-Zusammensetzung, die als Reagens (2) Ionen von Übergangsmetallen enthält, die mit (1) einen gefärbten Komplex bilden, und
 - einer Zusammensetzung zur Auslöschung des gefärbten Komplexes.
4. Authentifizierungs-System nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt eine Kombination aus:
- einem Sicherheitspapier, das als Reagens (1) Ionen von Übergangsmetallen enthält,
 - einer Authentifizierungs-Zusammensetzung, die als Reagens (2) einen Komplexbildner für Ionen der Übergangsmetalle enthält, die mit (1) einen gefärbten Komplex bilden, und
 - einer Zusammensetzung zur Auslöschung des gefärbten Komplexes.
5. Authentifizierungs-System nach den Ansprüchen 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner das Thiocyanation ist, daß die Ionen der Übergangsmetalle Kupfer- oder Kobaltionen, insbesondere Kupfer(II)- oder Kobalt(II)-Ionen sind, und daß die Auslöschungs-Zusammensetzung ein Reduktionsmittel enthält (umfaßt).
6. Authentifizierungs-System nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel ein Sulfit- oder Bisulfition ist.
7. Authentifizierungs-System nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Papier Kalium- oder Ammonium- oder Natriumthiocyanat enthält, daß die Authentifizierungs-Zusammensetzung Kupfer(II)chlorid oder -sulfat enthält und daß die Auslöschungs-Zusammensetzung Natriumsulfit enthält.
8. Authentifizierungs-System nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner das Thiocyanation ist, daß die Ionen der Übergangsmetalle Eisenionen, insbesondere Eisen(III)-Ionen, sind und daß die Auslöschungs-Zusammensetzung Fluoridionen enthält.
9. Authentifizierungs-System nach einem der Ansprüche 3 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Papier Kalium- oder Ammonium- oder Natriumthiocyanat enthält, daß die Authentifizierungs-Zusammensetzung Eisen(III)chlorid (bei einem pH-Wert ≤ 3) enthält und daß die Auslöschungs-Zusammensetzung Natriumfluorid enthält.
10. Authentifizierungs-System nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt eine Kombination aus:
- einem Sicherheitspapier, das als Reagens (1) einen gefärbten Säure-Basen-Indikator enthält, der bei dem pH-Wert des Papiers farblos ist,
 - einer Authentifizierungs-Zusammensetzung, die als Reagens (2) entweder eine Säure oder eine Base enthält, um den Indikator in seiner gefärbten Form zu erhalten, und
 - einer festen oder flüssigen Auslöschungs-Zusammensetzung, die entweder eine Base oder eine Säure enthält, um den Indikator wieder in seiner ungefärbten Form zu erhalten.