

PROCEDE D'IMPRESSION D'UNE COUCHE D'UN CORPS DE SUPPORT
PORTABLE, NOTAMMENT CARTE A MEMOIRE, ET CORPS DE
SUPPORT IMPRIME SELON UN TEL PROCEDE

L'invention a trait au domaine de l'impression et concerne, plus particulièrement, l'impression d'une couche polymérisée thermoplastique ou thermodurcissable apparente d'un corps de support d'information portable.

5 Le terme impression doit être considéré, dans la présente invention, dans un sens large, comme étant une technique dans laquelle on exerce une action sur un objet de manière à laisser une marque visible sur ledit objet. Le support d'information portable peut être
10 quelconque. Il s'agit toutefois notamment de supports d'information standards au format carte à puce auxquels il sera fait référence dans la description qui suit.

Les cartes à puce et, plus généralement, les cartes à mémoire comportent un corps de carte thermoplastique
15 ou thermodurcissable formé d'une ou plusieurs couches. Deux faces dudit corps sont apparentes. Ces faces montrent un dessin, un logo, une reproduction photographique ainsi que, bien souvent, des informations écrites imprimées en série selon
20 différents procédés connus.

Certains procédés d'impression font intervenir un simple dépôt d'encre classique. D'autres procédés, généralement plus rapides et précis, font intervenir des lasers.

25 Parmi ces derniers, on connaît des procédés dans lesquels on effectue un transfert thermique d'une encre colorée au moyen d'un laser et à partir d'un film de transfert thermorésistant appliqué sur une face du corps de carte polymérisé. Avec différents films ou

différents segments d'un même film comportant des encres de différentes couleurs, on obtient un corps de carte montrant un motif coloré selon le parcours du rayonnement laser sur le ou les films. Toutefois, de tels procédés, dits indirects, exigent l'intermédiaire d'un film à partir duquel vont diffuser les encres et sont donc lents. De plus, étant donné que le diamètre du rayonnement laser appliqué sur le ou les films doit être suffisant de manière à ce que les encres puissent être transférées à la surface et/ou dans le corps de carte et que, par ailleurs, les encres colorées, qui n'étaient pas initialement présentes dans le corps de carte, sont susceptibles de diffuser dans ledit corps, la définition du motif obtenu est médiocre.

Dans d'autres procédés connus, on enlève, grâce à un laser de type YAG réglé de manière à émettre un rayonnement électromagnétique dans l'infra-rouge, une zone déterminée d'une couche supérieure d'un corps de carte multicouches de façon à ce qu'une sous-couche dudit corps, dont la couleur est différente de celle la couche supérieure, apparaisse. Avec plusieurs couches superposées de différentes couleurs, il est possible d'obtenir un corps de carte multicolore dont le motif est défini par un balayage dirigé du rayonnement laser. Cependant, l'ablation de toutes les couches ou sous-couches qui recouvrent une sous-couche pour obtenir une couleur donnée d'une zone déterminée de ladite sous-couche nécessite, en théorie, plusieurs passages du laser, ce qui allonge la durée des procédés. En outre, des produits sont gaspillés et la surface du corps de carte imprimé ne reste pas intacte puisqu'elle montre des différences de relief. De ce fait, il n'est pas toujours possible de placer correctement, sur ledit

corps de carte, un film transparent de protection parfaitement plan.

5 D'autres procédés encore proposent soit une évaporation de zones particulières de la surface du corps de carte, soit un moussage desdites zones. Cette évaporation ou ce moussage sont induits par la chaleur dégagée d'un rayonnement laser. L'évaporation laisse un trou et peut faire apparaître une sous-couche colorée du corps de carte. Le moussage change la nature de la surface du corps de carte qui montre par exemple des différences d'indice de réfraction à l'origine des motifs. Ces procédés sont en général lents et la définition du motif, ainsi que son contraste, sont médiocres. En outre, comme précédemment, la surface du corps de carte ne reste pas intacte.

10 Enfin, des procédés dits de blanchiment proposent une destruction dirigée et sélective de pigments ou autres molécules colorées contenus dans une couche du corps de carte par un laser dont le rayonnement est émis dans le domaine visible. La couleur apparaît de manière négative. Aussi, pour faire apparaître une couleur donnée, deux irradiations laser sont nécessaires. Par exemple, pour faire apparaître du bleu à la surface d'une couche noire d'un corps de carte comportant à la fois des pigments bleus, rouges et jaunes, deux rayonnements lasers détruisent localement l'un, les pigments rouges, l'autre, les pigments jaunes. Si l'on souhaite obtenir du blanc, on irradie la couche noire du corps de carte de trois rayonnements laser de différentes longueurs d'onde. Ces procédés sont lents puisque l'obtention d'une couleur en un point donné nécessite plusieurs irradiations. De plus, le blanc obtenu est imparfait puisque la destruction des pigments ou molécules colorées n'est jamais totale

et, en pratique, on constate que les couleurs obtenues sont pâles.

5 Considérant l'état de la technique précité, un problème que se propose de résoudre l'invention est de proposer un nouveau procédé d'impression en série d'une couche polymérisée thermoplastique ou durcissable apparente d'un corps de support d'information portable, qui soit rapide et qui laisse la surface de ladite couche intacte.

10 La solution revendiquée de l'invention a pour objet un procédé d'impression d'une couche polymérisée thermoplastique ou durcissable apparente d'un corps de support d'information portable, caractérisé en ce qu'il comporte des étapes suivantes :

15 - de mélange

d'un liant polymérisable thermoplastique ou durcissable, et

20 d'au moins un composé photochromique sensible à un rayonnement laser de longueur d'onde donnée de manière à passer d'un premier état à un second état coloré,

en vue de former un mélange ;

- d'irradiation du mélange par le rayonnement laser de longueur d'onde donnée ;

25 - de fixation du second état coloré ; et,

- de polymérisation du mélange de manière à former la couche polymérisée du corps de support.

30 Ainsi, pour obtenir une couleur donnée, on procède de manière positive : on irradie le composé photochromique adéquat avec un unique rayonnement laser de longueur d'onde choisie.

Par ailleurs, l'invention a pour objet un support d'information portable comportant une couche polymérisée thermoplastique ou durcissable imprimée

apparente d'un corps de support, caractérisé en ce que ladite couche polymérisée comporte :

- un liant polymérisé thermoplastique ou durcissable ; et

5 - au moins un composé photochromique fixé dans un second état coloré obtenu à partir d'un premier état par irradiation par un rayonnement laser de longueur d'onde donnée.

La description qui va suivre permettra de mieux
10 comprendre la manière dont l'invention peut être mise en pratique. Elle est rédigée au regard d'un exemple non limitatif de réalisation relatif à un support à mémoire au format carte du type carte à puce. Toutefois, il est bien entendu que l'invention
15 s'applique à tout support d'information, quel qu'il soit, dans la mesure où ledit support comporte une couche apparente polymérisée thermoplastique ou durcissable.

Les cartes à puce comportent principalement un
20 micromodule inclus dans un corps de carte.

Le micromodule se compose d'une puce à circuits intégrés connectée à des plots métalliques formant des métallisations affleurantes à la surface du corps de carte et/ou à une antenne noyée dans ledit corps. Selon
25 que le micromodule est connecté à une antenne ou à des plots, la carte à puce est dite, respectivement, à fonctionnement sans contact ou à fonctionnement avec contacts. Dans le cas où la carte dispose des deux modalités de fonctionnement, elle est dite hybride.

30 Le corps de carte est un parallélépipède rectangle de faible épaisseur dont les dimensions, telles que définies notamment par la norme 7810, sont de l'ordre de 85 mm de longueur, 54 mm de largeur et de 0,76 mm d'épaisseur. Le corps de carte montre de ce fait six

faces dont deux grandes faces parallèles et planes. Il se compose d'une ou de plusieurs couches superposées, une couche dudit corps apparaissant à chacune des grandes faces. Ces couches apparentes sont imprimées et
5 montrent un motif quelconque coloré ou non. Elles sont éventuellement recouvertes d'un film de protection transparent.

Les différentes couches du corps de carte et, en particulier, les couches apparentes dudit corps, sont
10 polymérisées thermoplastiques ou thermo- ou photo-durcissables. Elles comprennent donc un polymère d'un ou plusieurs monomères. Des polymères sont par exemple : l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), le polycarbonate (PC), le polyéthylène téréphtalate (PET),
15 le polychlorure de vinyle (PVC), le polyméthylméthacrylate (PMMA), ou tout autre dérivé polymérique du système acrylique ou méthacrylique.

La ou les couches du corps de carte sont de couleur blanche ou blanchâtre. Cette couleur peut être
20 améliorée par l'ajout, dans la composition du corps de carte, d'une charge minérale, par exemple, du carbonate de calcium ou du dioxyde de titane. A noter que la couleur blanche n'est pas limitative et que certains corps de carte sont, avant impression, colorés voire
25 même transparents dans le cas d'un corps de carte en PMMA par exemple.

Le procédé d'impression de l'invention comporte différentes étapes.

Une première étape est relative à un mélange en
30 phase liquide d'au moins un liant polymérisable, d'au moins un composé photochromique et, avantageusement d'au moins un réactif. Le mélange obtenu est liquide, plus ou moins visqueux.

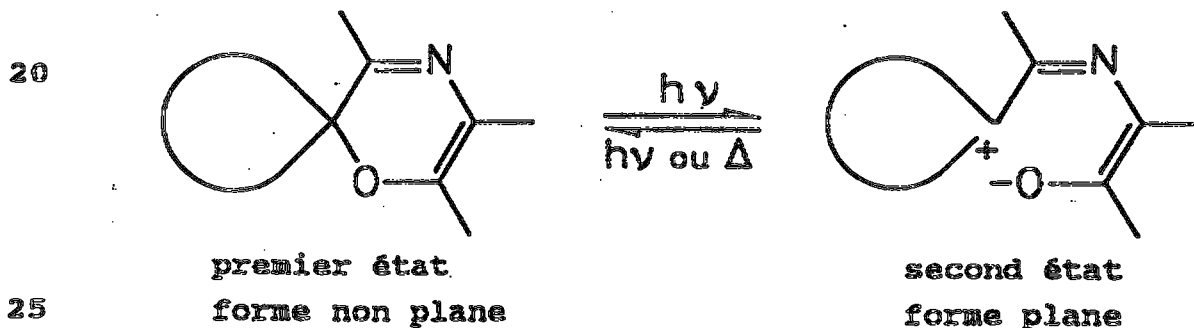
Le liant polymérisable est un liant destiné à former la structure polymérisée ou réseau polymérique de la ou des couches apparentes du corps de carte et des autres couches dudit corps. Il comporte un ou
5 plusieurs monomères ou oligomères, un ou plusieurs polymères, un réactif de la polymérisation desdits monomères ou oligomères, un réactif destiné à une polymérisation voire à une post-polymérisation des polymères, ainsi que divers autres composés ou
10 additifs, par exemple une charge minérale destinée au blanchiment de la carte et un solvant.

Les composés photochromiques sont des composés susceptibles de subir une transformation réversible induite par une radiation électromagnétique entre deux
15 états possédant des spectres d'absorption différents. Un premier état est caractérisé par un premier spectre d'absorption qui comporte au moins une bande d'absorption et un second état est caractérisé par un second spectre d'absorption qui comporte, lui aussi, au
20 moins une bande d'absorption. Dans leur premier état, les composés photochromiques sont normalement incolores et leur spectre d'absorption n'appartient pas au domaine visible, c'est-à-dire au domaine dont les longueurs d'onde sont comprises entre 400 et 780 nm.
25 Toutefois, une bande d'absorption dudit spectre se situe hors du domaine visible, dans le domaine des Ultra-Violets, c'est-à-dire dans le domaine dont les longueurs d'onde sont comprises entre 20 et 400 nm. Préférentiellement, ladite bande se situe dans un
30 domaine allant de 200 à 400 nm. Aussi, un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde se situe dans la bande d'absorption précitée est susceptible de provoquer une transformation du composé photochromique, du premier état vers le second. Cette transformation

- peut être unimoléculaire ou bimoléculaire. Le temps de passage du premier état au second est très court, inférieur à une valeur de l'ordre de 20 ns., dans un exemple de 40 à 50 ps. pour des spironaphtooxazines.
- 5 Sous leur second état, les composés photochromiques absorbent une partie de la lumière qu'ils reçoivent, puisque leur spectre d'absorption comporte, dans ce second état, des bandes situées dans le domaine visible. Lesdits composés photochromiques apparaissent
- 10 donc colorés. La transformation est réversible et, étant donné que le second état est métastable, un composé photochromique dans son second état est susceptible de se transformer dans son premier état plus stable. Selon la manière dont s'effectue la
- 15 transformation des composés photochromiques du second état vers le premier état, lesdits composés sont soit photoréversibles, soit thermoréversibles, soit photothermoréversibles, soit multiphotochromes ou soit électrochimiques.
- 20 Les composés photochromiques de l'invention peuvent être simplement dissous dans le solvant du mélange ou avantageusement contenus dans des micro-particules ou micro-capsules qui se dissolvent dans ledit solvant, libérant ainsi lesdits composés dans le mélange. Ils
- 25 sont solubles dans le liant polymérisable. A cet effet, des chaînes, par exemple hydrophiles, peuvent avantageusement être greffées sur lesdits composés.
- En pratique, le mélange de l'invention comporte trois composés photochromiques incolores différents :
- 30 un premier, un second et un troisième composés. Le premier composé apparaît, dans son second état, jaune ou vert, le second composé apparaît, dans son second état, rouge magenta et le troisième composé apparaît, dans son second état, bleu cyan. On choisit ces

composés de manière à ce que, dans le mélange, la bande d'absorption du premier composé dans son premier état se distingue suffisamment de la bande d'absorption du second composé dans son premier état, lesdites bandes se distinguant en outre suffisamment de la bande d'absorption du troisième composé dans son premier état. Aussi, dans le mélange, il est possible d'irradier sélectivement un des composés dans sa bande d'absorption pour provoquer sa transformation, sans que la transformation des autres composés se produise.

Des composés photochromiques, qui peuvent avantageusement être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention, sont des composés spiranniques bi ou polycycliques possédant un atome de carbone commun à deux cycles : l'atome spirannique. Parmi ces composés, les spirooxazines et les spiropyranes et composés dérivés réagissent, sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique $h\nu$, selon la réaction suivante :



Dans leur premier état, les cycles de l'atome spirannique des spirooxazines et spiropyranes se répartissent dans l'espace de manière orthogonale et apparaissent incolores. Cependant, dans leur second état, ces cycles forment un plan et apparaissent colorés. De plus, ces composés ont la propriété de pouvoir être mélangés dans un milieu polymérique tout en conservant, dans un tel milieu, leur propriétés photochromiques. Bien entendu, en fonction de la

nature, par exemple la polarité ou la viscosité du mélange, lesdites propriétés peuvent être modifiées, et, notamment, on peut observer, sur la forme colorée du second état, des effets hypsochromes ou bathochromes qui peuvent aller jusqu'à 80nm..

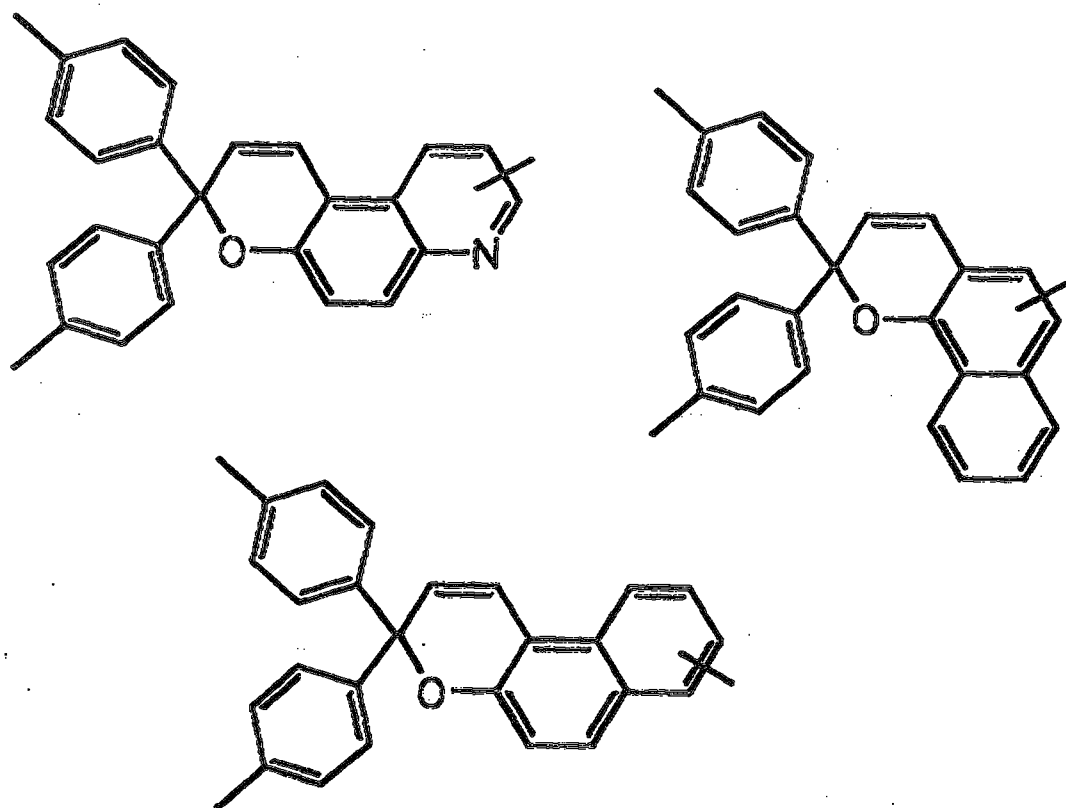
Bien entendu, d'autres composés photochromiques peuvent être utilisés. Il s'agit, par exemple, des chromènes dont les formules générales sont du type :

10

15

20

25



30

Le ou les réactifs sont destinés à fixer le second état coloré et l'état coloré uniquement du ou des composés photochromiques présents dans le mélange et uniquement ce second état coloré. Il s'agit, dans un exemple, de sels de métaux divalents tels que Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} généralement associés à un contre ion minéral du type NO_3^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , mais aussi à un contre ion

organique tel que les anions 1-hydroxy-2-naphtoate, 2-hydroxybenzoate, 2-hydroxycarbazole-1-carboxylate, ou encore de complexes organo-métalliques tels que [Ni, acétylacétone, N,N,N',N'-

- 5 tétraméthyléthylènediamine]ClO₄,
[Ni.acétylacétone.N,N,N',N'-
tétraméthyléthylènediamine]BPh₄,
[Ni.benzoylacétone.N,N,N',N'-
10 tétraméthyléthylènediamine]ClO₄.

Le mélange comportera toutefois avantageusement d'autres composés.

Il s'agit notamment d'additifs, par exemple des solvants, permettant de séparer les spectres, les bandes d'absorption des composés photochromiques
15 présents dans le mélange de manière à ce qu'un rayonnement laser agisse sur un composé photochromique donné et uniquement sur ce composé photochromique sans possibilité d'interférence.

Il s'agit en outre de différents additifs, tels que
20 des stabilisants anti-UV destinés à protéger le support du vieillissement.

Le mélange obtenu, comportant les composés photochromiques est alors, selon l'invention, répandu sur un support de fabrication de la couche à imprimer
25 du corps de carte. Ce support est constitué, dans un exemple, d'un fond et de côtés latéraux formant un cadre. Cette cavité peut contenir une ou plusieurs couches ou sous-couches polymérisées ou pré-polymérisées du corps de carte ainsi que,
30 éventuellement, un micromodule inséré dans lesdites couches ou sous-couches.

On irradie ensuite le mélange répandu sur le support de fabrication de la couche à imprimer par un rayonnement électromagnétique laser dont la longueur

d'onde appartient au domaine des UV et, préférentiellement, au domaine s'étendant de 200 à 400 nm, et correspondant à une bande d'absorption d'un et un seul composé photochromique présent dans le mélange, de manière à ce que ledit composé se transforme dans la forme colorée de son second état. On notera que la puissance des irradiations laser peut être modulée, notamment en fonction de la longueur d'onde, de manière à ce que, par exemple, la réponse photochromique soit elle-même modulée, les couleurs obtenues étant de ce fait nuancées.

Ainsi, lorsque le mélange comporte n composés photochromiques différents où n est un nombre entier, il peut être irradié par n rayonnements laser, chaque rayonnement laser ayant une longueur d'onde donnée susceptible d'induire la transformation d'un et un seul composé photochromique parmi les n composés. Autrement dit, les n composés photochromiques sont sensibles respectivement et uniquement aux n longueurs d'onde des rayonnements laser irradiant le support. Plus particulièrement, dans le cas où le corps de carte comporte trois composés photochromiques incolores dans leur premier état et, respectivement, vert ou jaune, rouge magenta et bleu cyan dans leur second état, l'irradiation s'effectue par trois rayonnements de longueur d'onde différente du domaine des UV, en particulier du domaine précité allant de 200 à 400 nm, un premier rayonnement étant à l'origine de la transformation du premier composé sous sa forme verte ou jaune, un second rayonnement étant à l'origine de la transformation du second composé sous sa forme rouge magenta et un troisième rayonnement étant à l'origine de la transformation du troisième composé sous sa forme bleue cyan. L'impression est alors polychromique.

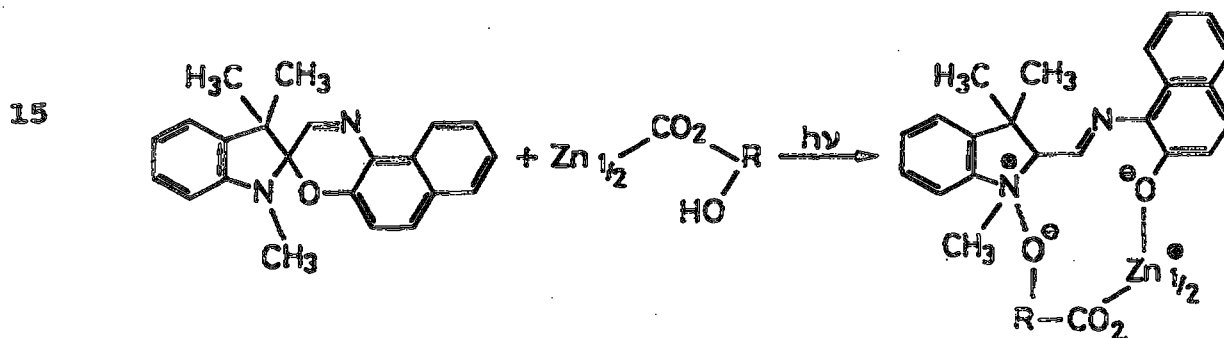
L'irradiation est effectuée par les rayonnements laser, successivement ou simultanément. Elle est dirigée sur des points précis de la surface de la couche à imprimer, selon le motif désiré. A cet effet, 5 l'irradiation est effectuée point par point, par un faisceau laser de diamètre déterminé, ou alors, au travers d'un filtre. S'agissant du déplacement relatif des rayonnements laser par rapport à la couche à imprimer du corps de carte, différents cas sont 10 possibles : soit le support de fabrication de la couche se déplace par rapport aux rayonnements laser qui conservent une position fixe, soit les rayonnements laser se déplacent par rapport audit support fixe, soit le support de fabrication et les rayonnements laser se 15 déplacent en même temps. Ces déplacements sont commandés et coordonnés par un ordinateur muni d'un logiciel adapté.

L'irradiation s'effectue avant ou après une étape de pré-polymérisation ou de polymérisation du mélange 20 répandu et/ou d'évaporation du solvant, dans le cas des thermoplastiques. Aussi, selon les cas, l'irradiation s'effectue sur le mélange répandu dans un état liquide plus ou moins visqueux, ou alors dans un état solide pré-polymérisé, c'est-à-dire partiellement polymérisé, 25 ou polymérisé.

Dans le cas où l'étape de polymérisation et/ou d'évaporation du solvant n'a pas été effectuée avant l'irradiation, elle est effectuée après. Cette polymérisation peut se compléter par une post- 30 polymérisation ou post-réticulation qui aboutit à une fabrication de réseaux réticulés, interpénétrés ou semi-interpénétrés, à partir d'une combinaison de deux types de réactions successives procédant de mécanismes différents.

Une autre étape du procédé de l'invention est la fixation, de manière irréversible, des composés photochromiques dans leur second état coloré, de manière à ce que le motif d'impression se conserve et ne puisse pas, notamment, changer avec le soleil. Le retour à la forme transparente initiale est ainsi empêché. Cette fixation est réalisée, par exemple, par le réactif de fixation.

Dans un exemple, un spirooxazine, le spironaphtooxazine, est bloqué, dans son second état, par un complexe métallique $Zn_{1/2}CO_2ROH$ de la manière suivante :



Dans une autre étape du procédé de l'invention, on fixe, de manière irréversible, la forme incolore des composés photochromiques qui n'ont pas changé d'état. Cette fixation peut s'effectuer par un réactif. On peut aussi détruire la forme incolore par une élévation de température et sous UV, de longueur d'onde inférieure à 200 nm environ. Par exemple, dans le cas des spirooxazines, des UV très courts, de l'ordre de 100 nm, permettent d'aboutir à une destruction des liaisons. De même que précédemment, la puissance des UV peut être modulée de manière à moduler la fixation de la forme incolore des composés photochromiques.

La fixation définitive ou blocage des formes colorées et non colorées des composés photochromiques

peut être réalisée ou améliorée par la polymérisation ou de la post-polymérisation du mélange, par exemple, sous l'effet d'une insolation UV de faible longueur d'onde. Cette insolation UV peut aussi déclencher le
5 blocage par les réactifs de fixation sans déclencher de post-polymérisation.

Les étapes de fixation et/ou blocage précitées peuvent être réalisées en même temps. Le blocage des formes colorées et non colorées peut par ailleurs être
10 simplement mécanique, par évaporation des solvants.

Ainsi, les motifs imprimés ne montrent pas de dégradation dans le temps ou sous l'effet de la chaleur ou de la lumière.

La post-polymérisation pourra être localisée. Elle
15 déplacera des produits et sera à l'origine d'une différence d'indice de réfraction, le produit apparaissant alors en relief polychromique.

Enfin, on peut procéder au séchage de la carte imprimée avec évaporation de solvants de manière à
20 obtenir un produit fini.

Grâce au procédé de l'invention, il est possible d'imprimer, de manière directe et positive, environ 20.000 couches apparentes ou faces de carte par heure, qui restent intactes après impression. En outre, la
25 définition des motifs imprimés est, en théorie, moléculaire. En pratique, elle est limitée, dans le cas où l'irradiation est effectuée au travers d'un filtre, aux dimensions de la trame dudit filtre et, dans le cas où l'irradiation est effectuée point par point, aux
30 dimensions du faisceau à la surface de la couche irradiée.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'impression d'une couche polymérisée thermoplastique ou durcissable apparente d'un corps de support d'information portable, caractérisé en ce qu'il comporte des étapes suivantes :
- 5 - de mélange
 d'un liant polymérisable thermoplastique ou durcissable, et
 d'au moins un composé photochromique sensible à un rayonnement laser de longueur d'onde donnée de manière
10 à passer d'un premier état à un second état coloré, et
 en vue de former un mélange ;
 - d'irradiation du mélange par le rayonnement laser de longueur d'onde donnée ;
 - de fixation du second état coloré ; et,
15 - de polymérisation du mélange de manière à former la couche polymérisée du corps de support.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape de mélange comprend le mélange d'un réactif destiné à fixer le second état coloré du
20 composé photochromique, la fixation du second état coloré étant ainsi induite par le réactif.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le premier état du composé photochromique est incolore.
- 25 4. Procédé selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'étape de mélange s'effectue avec n composés photochromiques différents où n est un nombre entier, et en ce que l'étape d'irradiation s'effectue par irradiation laser à n longueurs d'onde
30 différentes, chaque longueur d'onde étant destinée à



faire passer un et un seul composé photochromique d'un premier état à un second état coloré.

5 Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que n est égal à 3 et en ce qu'un premier composé possède un second état coloré vert ou jaune, un second composé possède un second état coloré rouge magenta, et un troisième composé possède un second état coloré bleu cyan.

10 Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que l'irradiation des n composés photochromiques par les n rayonnements laser s'effectue de manière simultanée.

15 Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que l'irradiation des n composés photochromiques par les n rayonnement laser s'effectue de manière successive.

20 Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange comporte en outre des additifs permettant de séparer les bandes d'excitation des composés photochromiques présents dans le mélange de manière à ce qu'il n'y ait pas d'interférence.

25 Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'irradiation s'effectue dans le domaine des Ultra-Violets.

Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape de post-polymérisation.

30 Application du procédé selon l'une des revendications précédentes à l'impression de cartes à mémoire, notamment cartes à puce.

Support d'information portable, comportant une couche polymérisée thermoplastique ou durcissable



imprimée apparente d'un corps de support, caractérisé en ce que ladite couche polymérisée comporte :

- un liant polymérisé thermoplastique ou thermodurcissable ; et

- 5 - au moins un composé photochromique fixé dans un second état coloré obtenu à partir d'un premier état par irradiation par un rayonnement laser de longueur d'onde donnée.

10 13. Support d'information portable selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il constitue une carte à puce, notamment carte à mémoire.



METHOD FOR PRINTING A LAYER ON A PORTABLE CARRIER BODY, NOTABLY A MEMORY CARD, AND A CARRIER BODY PRINTED ACCORDING TO SUCH A METHOD

The invention relates to the field of printing and concerns more particularly the printing of a visible thermoplastic or thermosetting polymerised layer of a portable information carrier body.

The term printing must be considered, in the present invention, in a broad sense, as being a technique in which an action is exerted on an object so as to leave a visible mark on the said object. The portable information carrier can be of any type. It is however a case notably of a standard information carrier in the chip card format to which reference will be made in the following description.

E-EASD980

Chip cards and, more generally, memory cards, have a thermoplastic or thermosetting card body formed by one or more layers. Two faces of the said body are visible. These faces show a drawing, a logo, a photographic reproduction and, very often, written information printed in series according to various known methods.

Some printing methods use the simple deposition of a conventional ink. Other methods, generally more rapid and precise, use lasers.

Amongst the latter, methods are known in which a heat transfer of a coloured ink is effected by means of a laser and from a heat-resistance transfer film applied to one face of the polymerised card body. With different films or different segments of the same film containing inks of different colours, a card body is obtained showing a coloured pattern according to the travel of the laser radiation on the film or films. However, such methods, referred to as indirect, require an intermediary film from which the inks will be diffused, and are therefore slow. In addition, given that the diameter of the laser radiation applied to the film or films must be sufficient so that the inks can be transferred to the surface and/or into the card body and that, in addition, the coloured inks, which were not initially present in the card body, may diffuse in

the said body, the definition of the pattern obtained is mediocre.

In other known methods, a given area of a top layer of a multi-layer card body is removed, by virtue of a laser of the YAG type adjusted so as to emit an electromagnetic radiation in the infrared region, so that a sub-layer of the said body, whose colour is different from that of the top layer, appears. With several superimposed layers of different colours, it is possible to obtain a multi-colour card body where the pattern is defined by a directed scanning of the laser radiation. However, the removal of all the layers or sub-layers which cover a sub-layer in order to obtain a given colour in a predetermined area of the said sub-layer requires in theory several passages of the laser, which extends the duration of the processes. In addition, products are wasted and the surface of the printed card body does not remain intact since it shows differences in relief. Because of this, it is not always possible to correctly place, on the said card body, a perfectly flat transparent film.

Yet other methods propose either an evaporation of particular areas of the surface of the card body, or a foaming of the said areas. This evaporation or foaming are caused by the heat released from a laser radiation. The evaporation leaves a hole and can cause a coloured

sub-layer on the card body to appear. Foaming changes the nature of the surface of the card body, which for example shows differences in refractive index giving rise to the patterns. These methods are in general slow and the definition of the pattern, and its contrast, are mediocre. In addition, as before, the surface of the card body does not remain intact.

Finally, so-called bleaching methods propose a directed and selective destruction of pigments or other coloured molecules contained in a layer of the card body by means of laser whose radiation is emitted in the visible range. The colour appears negatively. Thus, in order to cause a given colour to appear, two laser irradiations are necessary. For example, in order to cause blue to appear on the surface of a black layer of a card body having blue, red and yellow pigments all together, two laser radiations locally destroy, one of them the red pigments and the other the yellow pigments. If it is wished to obtain white, the black layer of the card body is irradiated with three laser radiations of different wavelengths. These methods are slow since obtaining a colour at a given point requires several irradiations. In addition, the white obtained is imperfect since the destruction of the pigments or coloured molecules is never complete and, in practice, it is found that the colours obtained are pale.

Considering the aforementioned state of the art, a problem which the invention sets out to resolve is to propose a novel method of printing in series a visible thermoplastic or setting polymerised layer on a portable information carrier body, which is fast and which leaves the surface of the said layer intact.

The object of the claimed solution of the invention is a method of printing a visible thermoplastic or setting polymerised layer on a portable information carrier body, characterised in that it includes the following steps:

- mixing

- a thermoplastic or setting polymerisable binder, and

- at least one photochromic compound sensitive to laser radiation of a given wavelength so as to change from a first state to a second coloured state,

- with a view to forming a mixture;

- irradiating the mixture by means of a laser radiation of a given wavelength,

- fixing the second coloured state; and

- polymerising the mixture so as to form the polymerised layer of the carrier body.

Thus, in order to obtain a given colour, a positive process is carried out: the suitable photochromic compound is irradiated with a single laser radiation with a chosen wavelength.

In addition, an object of the invention is a portable information carrier having a visible printed thermoplastic or setting polymerised layer on a carrier body, characterised in that the said polymerised layer contains:

- a thermoplastic or setting polymerised binder;

and

- at least one photochromic compound fixed in a second coloured state obtained from a first state by irradiation by means of a laser radiation of given wavelength.

The following description will give a better understanding of the way in which the invention can be put into practice. It is drafted with regard to a non-limitative example embodiment relating to a memory carrier in a card format of the chip card type.

However, it is to be understood that the invention applies to any information carrier, of any kind, in so far as the said carrier has a visible thermoplastic or setting polymerised layer.

Chip cards principally contain a micromodule included in a card body.

The micromodule is composed of an integrated circuit chip connected to metallic pads forming metallisations showing on the surface of the body of the card and/or an antenna embedded in the said body. Depending on whether the micromodule is connected to an antenna or to pads, the chip card is said respectively to be of contactless operation or operation with contacts. Where the card has two functioning modes, it is said to be hybrid.

The card body is a rectangular parallelepiped of small thickness whose dimensions, as defined notably by standard 7810, are around 85 mm in length, 54 mm in width and 0.76 mm in thickness. The card body shows thereby six faces, including two large parallel flat faces. It is composed of one or more superimposed layers, one layer of the said body appearing on each of the large faces. These visible layers are printed and show any pattern, coloured or otherwise. They are possibly covered with a transparent protective film.

The different layers of the card body and, in particular, the visible layers of the said body, are polymerised thermoplastic or thermo- or photosetting. They therefore comprise a polymer with one or more monomers. Monomers are for example: acrylonitrile butadiene styrene (ABS), polycarbonate (PC), polyethylene terephthalate (PET), polyvinyl chloride (PVC), polymethyl methacrylate (PMMA) or any other polymeric derivative of the acrylic or methacrylic system.

The layer or layers of the card body are white or whitish in colour. This colour can be improved by adding, to the composition of the card body, a mineral filler, for example calcium carbonate or titanium dioxide. It should be noted that the white colour is not limitative and that certain card bodies are, before printing, coloured or even transparent in the case of a card body made of PMMA for example.

The printing method of the invention includes different steps.

A first step relates to a mixing, in the liquid phase, of at least one polymerisable binder, at least one photochromic compound and, advantageously, at least

one reagent. The mixture obtained is liquid, more or less viscous.

The polymerisable binder is a binder intended to form the polymerised structure or polymeric lattice of the visible layer or layers of the card body and the other layers of the said body. It contains one or more monomers or oligomers, one or more polymers, a reagent for the polymerisation of the said monomers or oligomers, a reagent intended for a polymerisation or even a post-polymerisation of the polymers, and various compounds or additives, for example a mineral filler intended for bleaching the card and a solvent.

The photochromic compounds are compounds able to undergo a reversible transformation caused by an electromagnetic radiation between two states having different absorption spectra. A first state is characterised by a first absorption spectrum which contains at least one absorption band and a second state is characterised by a second absorption spectrum which also contains at least one absorption band. In their first state, the photochromic compounds are normally colourless and their absorption spectrum does not belong to the visible range, i.e. to the range whose wavelengths are between 400 and 780 nm. However, an absorption band of the said spectrum is situated outside the visible range, in the ultraviolet range,

i.e. in the range where the wavelengths are between 20 and 400 nm. Preferentially, the said band is situated in a range from 200 to 400 nm. Thus an electromagnetic radiation whose wavelength is situated in the aforementioned absorption band is able to cause a transformation of the photochromic compound, from the first state to the second. This transformation can be unimolecular or bimolecular. The time taken for passing from the first state to the second state is very short, less than around 20 ns, in one example 40 to 50 ps, for spironaphthooxazines. In their second state, the photochromic compounds absorb some of the light which they receive, since their absorption spectrum contains, in this second state, bands situated in the visible range. The said photochromic compounds therefore appear coloured. The transformation is reversible and, given that the second state is metastable, a photochromic compound in its second state is able to transform itself into its first, more stable state. According to the way in which the transformation of the photochromic compounds takes place from the second state to the first state, the said compounds are either photoreversible, or thermoreversible, or photothermoreversible, or multiphotochromic or electrochemical.

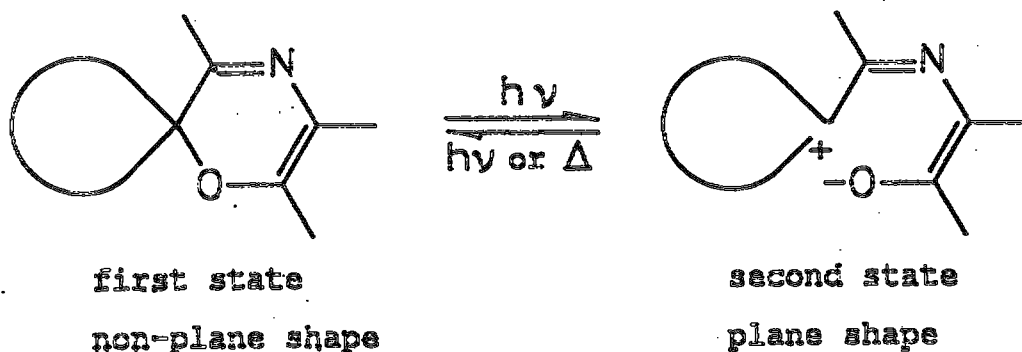
The photochromic compounds of the invention can simply be dissolved in the solvent of the mixture or

advantageously contained in microparticles or microcapsules which dissolve in the said solvent, thus releasing the said compounds into the mixture. They are soluble in the polymerisable binder. To this end, chains, for example hydrophilic chains, can advantageously be grafted onto the said compounds.

In practice, the mixture of the invention contains three different colourless photochromic compounds: a first, a second and a third compound. The first compound appears, in its second state, yellow or green, the second compound appears, in its second state, magenta red, and a third compound appears, in its second state, cyan blue. These compounds are chosen so that, in the mixture, the absorption band of the first compound in its first state is distinguished sufficiently from the absorption band of the second compound in its first state, the said bands also being distinguished sufficiently from the absorption band of the third compound in its first state. Thus, in the mixture, it is possible to selectively irradiate one of the compounds in its absorption band in order to cause its transformation, without the transformation of the other compound occurring.

Photochromic compounds which can advantageously be used in the method of the invention are bi- or polycyclic spirannic compounds having one carbon atom

common to two rings: the spirannic atom. Amongst these compounds, the spirooxazines and the spiropyranes and derived compounds react, under the effect of an electromagnetic radiation H , according to the following reaction:



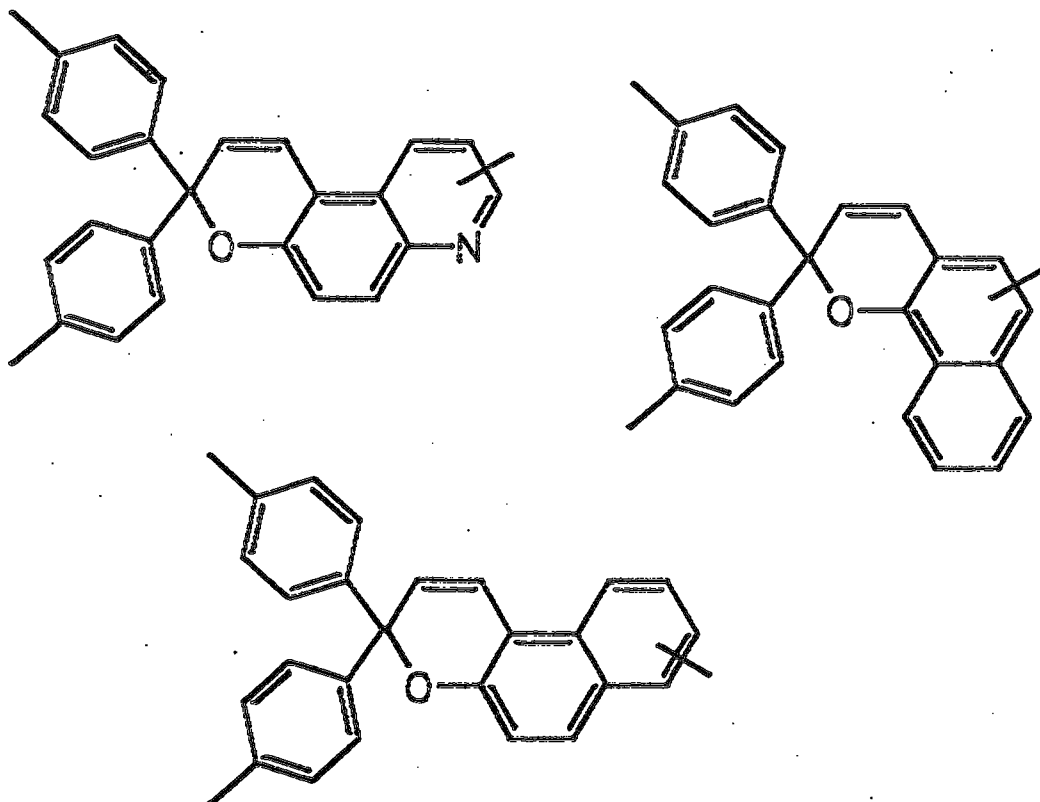
In their first state, the rings of the spirannic atom of the spirooxazines and spiropyranes are distributed in space at right-angles and appear colourless. However, in their second state, these rings form a plane and appear coloured. In addition, these compounds have the property of being able to be mixed in a polymeric medium whilst preserving, in such a medium, their photochromic properties. Naturally, according to the nature, for example the polarity or viscosity of the mixture, the said properties can be modified and, notably, it is possible to observe, on the coloured form of the second state, hypsochromic or bathochromic effects which may range up to 80 nm.

This Sheet Has Been Replaced



THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

Naturally, other photochromic compounds can be used. These may for example be chromenes whose general formulae are of the type:



The reagent or reagents are intended to fix the second coloured state and the coloured state solely of the photochromic compound or compounds present in the mixture and solely this second coloured state. It is a case, in one example, of divalent metal salts such as Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} or Co^{2+} or Cu^{2+} generally associated with a mineral counter-ion of the type NO_3^- , Cl^- , Br^- or ClO_4^- , but also with an organic counter-ion such as 1-hydroxy-2-naphthoate, 2-

hydroxybenzoate, 2-hydroxycarbazole-1-carboxylate, or organo-metallic complexes such as [Ni, acetylacetone, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine] ClO₄, [Ni.acetylacetone-N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine] BPh₄, [Ni.benzoylacetone-N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine]ClO₄.

The mixture will however advantageously include other compounds.

It is a case notably of additives, for example solvents, for separating the spectra, the absorption bands of the photochromic compounds present in the mixture so that a laser radiation acts on a given photochromic compound and solely on this photochromic compound without the possibility of interference.

It is also a case of different additives, such as anti-UV stabilisers intended to protect the carrier from ageing.

The mixture obtained, containing the photochromic compounds, is then, according to the invention, spread on a support for manufacturing the layer to be printed of the card body. This support consists, in one example, of a base and lateral sides forming a frame. This cavity can contain one or more polymerised or pre-polymerised layers or sub-layers of the card body as

well as, optionally, a micromodule inserted in the said layers or sub-layers.

Next the mixture spread on the manufacturing support for the layer to be printed is irradiated with a laser electromagnetic radiation whose wavelength belongs to the UV range and, preferably, to the range extending from 200 to 400 nm, and corresponding to an absorption band of one and only one photochromic compound present in the mixture, so that the said compound is transformed into the coloured form of its second state. It should be noted that the power of the laser irradiations can be modulated, notably according to the wavelength, so that, for example, the photochromic response is itself modulated, the colours obtained being thereby shaded.

Thus, when the mixture contains n different photochromic compounds where n is an integer number, it can be irradiated by n laser radiations, each radiation having a given wavelength able to cause the transformation of one and only one photochromic compound amongst the n compounds. In other words, the n photochromic compounds are sensitive respectively and solely to the n wavelengths of the laser radiations irradiating the carrier. More particularly, where the card body contains three colourless photochromic compounds in their first state and, respectively, green

or yellow, magenta red and cyan blue in their second state, the irradiation is effected by three radiations of different wavelengths in the UV region, in particular the aforementioned region ranging from 200 to 400 nm, a first radiation causing the transformation of the first compound into its green or yellow form, a second radiation causing the transformation of the second compound into its magenta red form and a third radiation causing the transformation of the third compound into its cyan blue form. The printing is then polychromic.

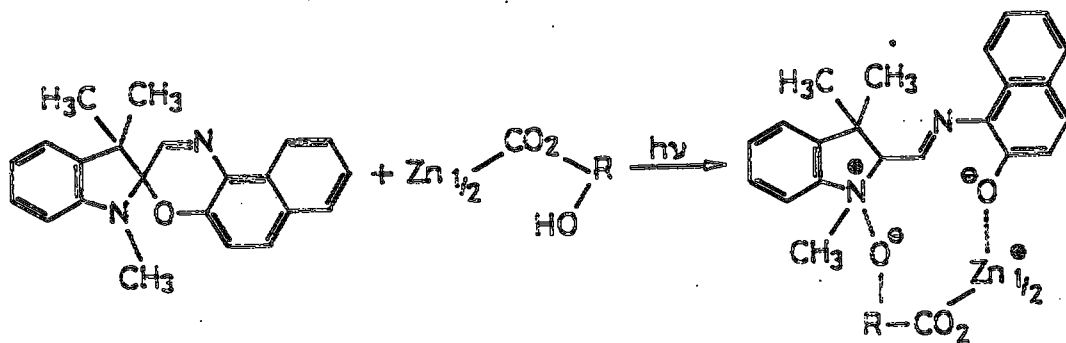
The irradiation is effected by laser radiations, successively or simultaneously. It is directed to precise points on the surface of the layer to be printed, according to the desired pattern. To this end, the irradiation is effected point by point, using a laser beam of given diameter, or through a filter. It being a case of the relative movement of the laser radiations with respect to the layer to be printed on the card body, different cases are possible: either the manufacturing support for the layer moves with respect to the laser radiations which remain in a fixed position, or the laser radiations move with respect to the said fixed support, or the manufacturing support and the radiations move at the same time. These movements are controlled and coordinated by a computer provided with suitable software.

The irradiation is effected before or after a step of pre-polymerisation or polymerisation of the spread mixture and/or evaporation of the solvent, in the case of thermoplastics. Thus, according to circumstances, the irradiation is effected on the mixture spread in a more or less viscous liquid state, or in a pre-polymerised solid state, that is to say partially polymerised, or polymerised.

Where the polymerisation and/or solvent evaporation step has not been effected before irradiation, it is effected afterwards. This polymerisation can be supplemented by a post polymerisation or post-crosslinking which results in a manufacture of crosslinked, interpenetrated or semi-interpenetrated lattices, starting from a combination of two types of successive reactions proceeding from different mechanisms.

Another step of the method of the invention is the fixing, irreversible, of the photochromic compounds in their second coloured state, so that the printing pattern is preserved and notably cannot change in sunlight. Return to the initial transparent form is thus prevented. This fixing is effected, for example, by the fixing reagent.

In one example, a spirooxazine, spironaphthooxazine, is blocked, in its second state, by a metallic complex $\text{Zn}_{1/2}\text{CO}_2\text{ROH}$ in the following fashion:



In another step of the method of the invention, the colourless form of the photochromic compounds which have not changed state is fixed irreversibly. This fixing can be effected by means of a reagent. The colourless form can also be destroyed by a rise in temperature and under UV, with a wavelength less than approximately 200 nm. For example, in the case of spirooxazines, very short UV rays, around 100 nm, result in a destruction of the bonds. As previously, the power of the UV can be modulated so as to modulate the fixing of the colourless form of the photochromic compounds.

The definitive fixing or blocking of the coloured and non-coloured forms of the photochromic compounds can be effected or improved by the polymerisation or

post-polymerisation of the mixture, for example under the effect of UV insolation of short wavelength. This UV insolation can also trigger the blocking by the fixing reagents without triggering post-polymerisation.

The aforementioned fixing and/or blocking steps can be performed at the same time. The blocking of the coloured and non-coloured forms can also be simply mechanical, by evaporation of the solvents.

Thus the printed patterns do not show any degradation over time or under the effect of heat or light.

The post-polymerisation can be localised. It will move substances and will give rise to a difference in refractive index, the substance then appearing in polychromatic relief.

Finally, the printed card can be dried with evaporation of solvents so as to obtain a finished product.

By virtue of the method of the invention, it is possible to print, directly and positively, approximately 20,000 visible layers or card faces per hour, which remain intact after printing. In addition, the definition of the printed patterns is, in theory,

molecular. In practice, it is limited, where the irradiation is carried out through a filter, to the dimensions of the frame of the said filter and, where the irradiation is effected point by point, to the dimensions of the beam at the surface of the irradiated layer.

CLAIMS

1. A method for printing a visible thermoplastic or setting polymerised layer on a portable information carrier body, characterised in that it includes the following steps:

- mixing

a thermoplastic or setting polymerisable binder, and

at least one photochromic compound sensitive to laser radiation of a given wavelength so as to change from a first state to a second coloured state,

with a view to forming a mixture;

- irradiating the mixture by means of a laser radiation of a given wavelength,

- fixing the second coloured state; and

- polymerising the mixture so as to form the polymerised layer of the carrier body.

2. A method according to Claim 1, characterised in that the mixing step comprises the mixing of a



reagent intended to fix the second coloured state of the photochromic compound, the fixing of the second coloured state thus being caused by the reagent.

3. A method according to Claim 1, characterised in that the first state of the photochromic compound is colourless.

4. A method according to one of Claims 1, 2 or 3, characterised in that the mixing step is effected with n different photochromic compounds where n is an integer number, and in that the irradiation step is effected by laser irradiation with n different wavelengths, each wavelength being intended to cause one and only one photochromic compound to change from a first state to a second coloured state.

5. A method according to Claim 4, characterised in that n is equal to 3 and in that a first compound has a second green or yellow coloured state, a second compound has a second magenta red coloured state and a third compound has a second cyan blue coloured state.

6. A method according to one of Claims 4 or 5, characterised in that the irradiation of the n photochromic compounds by means of the n laser radiations is effected simultaneously.



7. A method according to one of Claims 4 or 5, characterised in that the irradiation of the n photochromic compounds by the n laser radiations is effected successively.

8. A method according to one of the preceding claims, characterised in that the mixture also contains additives for separating the excitation bands of the photochromic compounds present in the mixture so that there is no interference.

9. A method according to one of the preceding claims, characterised in that the irradiation is effected in the ultraviolet range.

10. A method according to one of the preceding claims, characterised in that it also includes a post-polymerisation step.

11. Application of the method according to one of the preceding claims to the printing of memory cards, notably chip cards.

12. A portable information carrier, having a visible printed thermoplastic or setting polymerised layer on a carrier body, characterised in that the said polymerised layer contains:



- a thermoplastic or thermosetting polymerised binder; and

- at least one photochromic compound fixed in a second coloured state obtained from a first state by irradiation by means of a laser radiation of given wavelength.

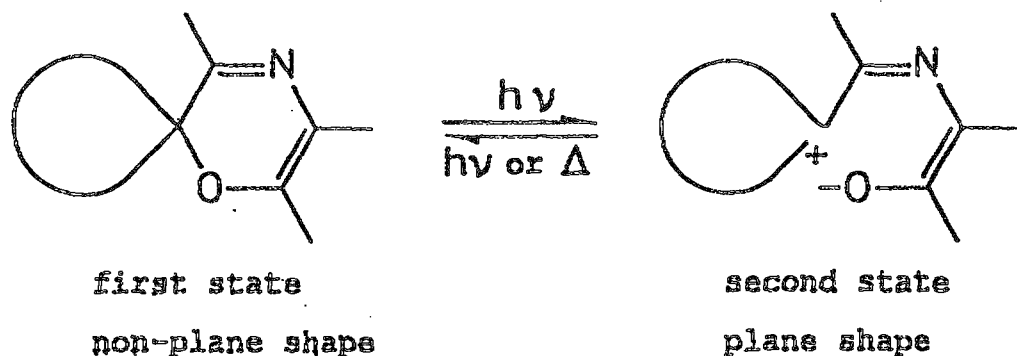
13. A portable information carrier according to Claim 12, characterised in that it constitutes a chip card, notably a memory card.



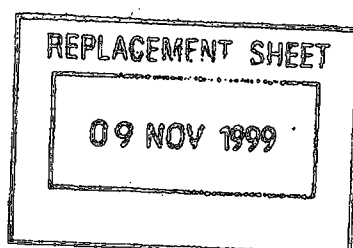
* C L N S *

6-6458082

common to two rings: the spirannic atom. Amongst these compounds, the spirooxazines and the spiropyranes and derived compounds react, under the effect of an electromagnetic radiation $h\nu$, according to the following reaction:



In their first state, the rings of the spirannic atom of the spirooxazines and spiropyranes are distributed in space at right-angles and appear colourless. However, in their second state, these rings form a plane and appear coloured. In addition, these compounds have the property of being able to be mixed in a polymeric medium whilst preserving, in such a medium, their photochromic properties. Naturally, according to the nature, for example the polarity or viscosity of the mixture, the said properties can be modified and, notably, it is possible to observe, on the coloured form of the second state, hypsochromic or bathochromic effects which may range up to 80 nm.





DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶: G03C 5/56, B41M 3/14, 5/28	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/48016 (43) Date de publication internationale: 18 décembre 1997 (18.12.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01044 (22) Date de dépôt international: 11 juin 1997 (11.06.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/07240 11 juin 1996 (11.06.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): GEMPLUS [FR/FR]; Parc d'Activité de Gémenos, Avenue du Pic de Bertagne, Boite postale 100, F-13881 Gémenos (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CORNIGLION, Isabelle [FR/FR]; Quartier Raton, 1, rue du Four Neuf, F-13390 Auried (FR). GELLIS, Armand [FR/FR]; 27, traverse des Cyprès, F-13013 Marseille (FR). GUGUEL-METTL, Robert [FR/FR]; Bâtiment B3, Résidence les Aïsiens, Boulevard des Aïsiens, F-13009 Marseille (FR). LERICHE, Christian [FR/FR]; Ancien Chemin de Peynier, Les Vands Ouest, F-13530 Trets (FR). MORGAVI, Paul [FR/FR]; 16, lotissement Pardeloup, F-13600 La Ciotat (FR). SAMAT, André [FR/FR]; 72, chemin de la Grave, F-13013 Marseille (FR).	(74) Mandataire: NONNENMACHIER, Bernard; Gemplus S.C.A., Z.I. Athéna III, Voie Antiope, F-13705 La Ciotat Cedex (FR). (81) Etats désignés: BR, BY, CA, CN, HU, JP, KR, MX, PL, RU, SG, UA, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRINTING ON A PORTABLE DATA MEDIUM, PARTICULARLY A SMART CARD, AND RESULTING PRINTED DATA MEDIUM		
(54) Titre: PROCÉDE D'IMPRESSION D'UNE COUCHE D'UN CORPS DE SUPPORT PORTABLE, NOTAMMENT CARTE A MEMOIRE, ET CORPS DE SUPPORT IMPRIME SELON UN TEL PROCÉDE		
(57) Abstract A method for printing on an exposed polymerised thermoplastic or curable layer of the body of a portable data medium, and a portable data medium, particularly a chip card, comprising a polymerised layer, are disclosed. The method comprises the steps of mixing a polymerisable thermoplastic or curable binder and at least one light-sensitive compound responsive to laser radiation having a predetermined wavelength in such a way that it changes from a first state to a second coloured state, in order to form a mixture; exposing the mixture to the laser radiation having a predetermined wavelength; and polymerising the mixture to form the polymerised layer of the body of the data medium. The method is particularly suitable for printing on smart cards.		
(57) Abrégé L'invention concerne un procédé d'impression d'une couche polymérisée thermoplastique ou durcissable apparente d'un corps de support d'information portable ainsi qu'un support d'information portable, notamment carte à puce, comportant une couche polymérisée. Le procédé de l'invention se caractérise en ce qu'il comporte des étapes suivantes: de mélange d'un liant polymérisable thermoplastique ou durcissable, et d'au moins un composé photochromique sensible à un rayonnement laser de longueur d'onde donnée de manière à passer d'un premier état à un second état coloré, en vue de former un mélange; d'irradiation du mélange par le rayonnement laser de longueur d'onde donnée; de fixation du second état coloré; et, de polymérisation du mélange de manière à former la couche polymérisée du corps de support. L'invention s'applique, en particulier, à l'impression de cartes à mémoire.		