

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **85401148.3**

(51) Int. Cl.⁴: **D 21 H 5/10**
D 06 P 1/00, D 06 P 1/673

(22) Date de dépôt: **11.06.85**

(30) Priorité: **22.06.84 FR 8409807**

(43) Date de publication de la demande:
29.01.86 Bulletin 86/5

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: **Jalon, Michel**
19 Avenue du Général Leclerc
F-75014 Paris(FR)

(72) Inventeur: **Jalon, Michel**
19 Avenue du Général Leclerc
F-75014 Paris(FR)

(54) **Fibres de sécurité luminescentes; documents fiduciaires et autres matières les contenant.**

(57) L'invention concerne des fibres de sécurité et autres matières connexes rendues luminescentes par un procédé de teinture utilisant des chélates de Terres Rares, et leurs applications dans des documents fiduciaires et autres matières requérant une authentification.

TITRE MODIFIÉ 0169750

voir page de garde

Fibres de sécurité et autres matières
rendues luminescentes par un procédé
de teinture, leur procédé de réalisation
et leurs applications.

La présente invention concerne des fibres de sécurité, des fils de sécurité, des matières textiles, des films plastiques et de cellulose régénérée, des résines plastiques, luminescentes, leur procédé de réalisation et leur application dans des documents fiduciaires et autres matières.

Les fibres de sécurité sont des fibres qui sont incorporées dans les documents fiduciaires ou autres matières aux fins d'assurer une identification, une authentification, une protection contre la contrefaçon, l'imitation ou la falsification. Les fils de sécurité sont des fils continus ou des bandes de film, introduits dans les documents fiduciaires aux mêmes fins que les fibres de sécurité.

L'expression "documents fiduciaires" désigne ici et dans ce qui suit des papiers tels que papiers pour billets de banque, chèques, actions, valeurs, timbres, documents officiels, cartes d'identité, passeports, livrets, billets, tickets, bons, bulletins, livres comptables, ainsi que les cartes de crédit, de paiement, d'accès, multifonctions, et documents analogues présentant nécessairement un haut niveau de sécurité.

L'expression "autres matières" désigne ici des matières qui, en vue de lutter contre leur contrefaçon, imitation ou falsification requièrent un moyen d'identification, d'authentification et de protection obtenu par l'incorporation de fibres de sécurité dans ou sur ces matières.

Les fibres de sécurité incorporées dans ces documents fiduciaires et autres matières sont généralement classables ainsi :

- fibres visibles en lumière solaire ou artificielle,
- fibres visibles en lumière solaire ou artificielle et présen-

tant une fluorescence sous les rayons ultra-violet,
- fibres invisibles en lumière solaire ou artificielle mais
présentant une fluorescence sous les rayons ultra-violet.
L'expression "fibres invisibles en lumière solaire ou arti-
ficielle" signifie que ces fibres qui sont fluorescentes
sous les rayons infra-rouges, ultra-violet ou X, ont, à
la lumière solaire ou artificielle, une couleur identique
à celle qui était la leur avant le traitement qu'elles ont
subi et qui les a rendu fluorescentes. Dans le cas le plus
général de la fabrication d'un papier de sécurité blanc avant
son impression, des fibres de sécurité blanchâtres sont in-
corporées à la pâte à papier blanche et ces fibres sont
donc invisibles ou indiscernables en ayant la même couleur
que le papier; cependant, sous excitation par exemple de
rayons ultra-violet, ces fibres émettent une fluorescence
par exemple dans le bleu.

La présente invention concerne la réalisation
de fibres de préférence du dernier groupe qui sont donc
invisibles en lumière solaire ou artificielle et qui sous
excitation de rayons I.R., U.V., ou X, présentent une
luminescence dans une ou plusieurs parties du spectre I.R.,
visible, U.V., ou X.

Les colorants utilisés dans le cadre de cette
invention sont des composés de Terres Rares, ou Lanthanides,
de numéro atomique 57 à 71 auxquels on rattache habituellement
l'Yttrium et le Thorium de numéro atomique respectifs 39 et 90.
Les composés de Terres Rares qui présentent ces caractéristiques
de luminescence et utilisés dans cette invention sont des
Chélates.

Dans l'état de la technique antérieure, on a
vu l'utilisation de très nombreux composés luminescents
de Lanthanides aux fins d'identification notamment dans les
documents fiduciaires, avec les brevets français 1 471 367,

1 520 520, 2 289 976, 2 423 522, les demandes de brevets français 2 483 334, 2 484 920, 2 484 921, 2 484 922.

Ces brevets et demandes de brevets, lorsqu'ils envisagent l'utilisation de chélates de Terres Rares, décrivent l'incorporation de ces chélates à des encres ou vernis par dissolution, ou par incorporation à la masse du papier.

Lorsque ces brevets et demandes de brevets envisagent l'utilisation des chélates de Terres Rares dans des fibres de sécurité, ces brevets et demandes de brevets n'en énoncent que l'idée mais sans en donner le mode de réalisation. On trouve par exemple dans les demandes de brevets français 2 484 922 et 2 484 334 que "la substance lumineuse est représentée dans le papier par des fibres de sécurité préparées en conséquence pendant la fabrication du papier". Or on sait d'une part que la préparation de fibres de sécurité n'est pas faite pendant la fabrication du papier, sauf à faire une teinture de la masse de papier et non de fibres de sécurité, et d'autre part que la préparation de véritables fibres de sécurité est une opération différente et antérieure chronologiquement à la fabrication du papier,; cette opération est faite par les industries de la teinture.

L'homme de l'art, en l'occurrence, l'expert en teinture de fibres, ne peut pas, sur le seul énoncé de l'idée, effectuer une teinture de fibres avec ces luminophores de Terres Rares. En effet le procédé de teinture avec ces chélates n'est pas décrit car la réalisation de l'idée se heurte à une difficulté majeure : ces chélates, introduits dans un bain de teinture de fibres, sont insolubles dans l'eau et ne peuvent donc pénétrer dans les fibres par les procédés habituels de teinture de fibres.

Pour résoudre cette difficulté, il a été proposé, notamment dans la demande de brevet allemand 31 224 70, d'ajouter ces chélates à la masse de filage utilisée pour extruder des fils continus ultérieurement coupés en fibres.

Ce mode de réalisation de fibres de sécurité, satisfaisant sur le plan théorique, présente dans la pratique de lourdes contraintes : en effet les fabricants-extrudeurs de fils continus, qui pourraient incorporer à leur masse de filage des chélates de Terres Rares ne souhaitent pas modifier la composition de leur masse de filage pour de petites fabrications, alors que les fibres de sécurité, obtenues à partir de ces fils continus coupés, ne représenteraient vu leurs utilisations et leur prix qu'une infime proportion de la production mensuelle ou même journalière de ces fabricants-extrudeurs de fils continus.

La présente invention propose donc de résoudre ces difficultés en décrivant un procédé de réalisation de fibres de sécurité dans lequel l'incorporation de chélates de lanthanides, d'Yttrium et de Thorium est faite non pas dans la masse de filage des fils continus, mais par un procédé de teinture de fibres déjà extrudées et coupées en fibres .

S'agissant d'un procédé de teinture, cette invention présente l'avantage d'avoir une certaine similitude avec les procédés de teinture utilisés par les teinturiers de fibres et donc d'utiliser des appareils presque standards à cette industrie, et d'offrir la possibilité de procéder à des cycles de fabrication compatibles avec les faibles quantités de fibres de sécurité utilisées par les industries qui en sont utilisatrices.

Ce procédé de teinture qui permet de teindre des fibres avec des chélates de Terres Rares est réalisé de deux façons différentes.

Dans le premier mode de réalisation, le procédé consiste fondamentalement à utiliser comme milieu de teinture un bain renfermant une combinaison d'un ou plusieurs solvants dans lesquels les chélates utilisés de Terres Rares sont solubles, et un ou des diluants dans lesquels les chélates

de Terres Rares sont insolubles ou peu solubles, et à prélever du bain de teinture tout ou partie du solvant en phase liquide ou vapeur. Ce procédé de teinture, déjà connu dans l'art antérieur de la technique, a été utilisé pour teindre avec des colorants acides et acides métallifères, et l'homme de l'art peut en trouver tous les détails dans la littérature, et notamment dans les brevets français 2 054 430, 2 061 574, 2 088 081, 2 124 193.

Exemple 1 : De nombreux exemples de réalisation de teinture de fibres de sécurité avec des chélates de Terres Rares luminescents selon ce premier mode de réalisation de l'invention ont été réalisés, en remplaçant, dans les exemples 1 à 7 du brevet français 2 054 430, et 1 à 9 du brevet français 2 124 193, les matériaux textiles utilisés par des fibres, les colorants utilisés par des chélates luminescents de Terres Rares ; les proportions de chélates utilisés en remplacement des colorants sont du même ordre de grandeur et sont fixés en fonction de l'intensité de l'émission fluorescente recherchée dans les fibres de sécurité.

Le demandeur a également trouvé qu'on obtient une bonne teinture de fibres de sécurité en utilisant un bain de teinture comportant uniquement un solvant dans lequel les chélates sont solubles.

Dans le deuxième mode de réalisation de teinture de fibres de sécurité avec des chélates de Terres Rares, ce procédé consiste fondamentalement à former et à faire la synthèse du chélate de Terres Rares dans le bain de teinture qui contient les fibres à teindre, et donc dans les fibres à teindre.

L'exemple unique qui suit illustre à titre non limitatif ce deuxième de réalisation de l'invention.

Exemple 2 ; 1 Kg de fibres de Fibranne de 27 Dtex et 5 MM de longueur est introduit dans un bain à 85°C formé d'une

aqueuse

solution/de 20 Litres de 4.4.4.Trifl^uoro.1.Phenyl.1.3.Butane-
dione de Sodium pendant 30 minutes; on ajoute alors sous
agitation en quantité stoéchiométrique une solution aqueuse
de chlorure de Terbium qui provoque la synthèse du chélate
5 correspondant et sa précipitation dans les fibres. Les fibres
sorties du bain de teinture et sèchées, ont toujours leur
aspect blanchâtre originel, mais sont fluorescentes dans le
vert sous les rayons U.V. par suite de la présence du chélate
précipité dans les fibres.

10 On peut remplacer le bain aqueux de cet exemple
par un bain eau-solvant ou solvant pure et se référer utilement
à la littérature sur la fabrication des chélates de Terres
Rares.

15 Les quantités respectives des agents chélatants et
des sels de Terres Rares sont fixées en fonction de la nature
du chélate à synthétiser et de l'intensité de luminescence
recherchée dans les fibres.

Les conditions de travail du bain de teinture
sont celles habituellement utilisées dans la teinture de
20 fibres textiles, notamment en ce qui concerne la température
et la pression qui sont sélectionnées en fonction de la nature
des fibres à teindre.

Les fibres utilisables selon le premier ou le
deuxième mode de réalisation de cette invention peuvent être
25 naturelles, artificielles ou synthétiques, et sans sortir
du cadre de cette invention, on peut teindre selon l'un ou
l'autre de ces deux modes des matériaux textiles de même
nature que les fibres, ainsi que des fils continus, des films,
des résines/^{naturelles}artificielles ou synthétiques.

10 Ce procédé de teinture peut également être ap-
pliqué à des fibres du premier et du deuxième groupe,
c'est à dire à des fibres déjà colorées (leur couleur, par
exemple jaune, étant visible à la lumière solaire ou
artificielle) qui présenteront après leur/^{teinture}selon cette

invention une caractéristique très intéressante d'émission lumineuse supplémentaire (dans cet exemple les fibres jaunes auront également une fluorescence verte sous les U.V. si elles ont été teintes avec un chélate de Terbium selon l'un des deux procédés décrits).

Les fibres réalisées selon les exemples 1 et 2 de cette invention ont été ajoutées en faible quantité à la pâte à papier; une machine à papier a transformé cette pâte à papier en papier et on a réalisé ainsi un excellent papier de sécurité comportant des marques d'authentification qui sont invisibles sauf dans certaines conditions d'éclairage (U.V., I.R., ou X).

Le demandeur a également trouvé que la luminescence de ces chélates de Terres Rares est sensible au pH, en étant maximale à pH neutre et en déclinant progressivement dès que l'environnement du chélate s'éloigne de ce pH neutre.

En effectuant un contrôle précis de ce déclin de luminescence, le demandeur a ainsi constitué soit un nouveau moyen d'authentification, soit un code secret, soit un marquage par exemple de la date de fabrication.

Ce nouveau moyen d'authentification a été réalisé en incorporant des fibres de sécurité teintes selon l'invention dans un papier de sécurité fabriqué à pH acide, et de ce fait la luminescence des fibres a rapidement disparue. Lors du test d'authentification de ce papier de sécurité, on a immergé ce papier dans une solution alcoolique de l'agent chélatant qui avait été utilisé pour faire la synthèse du chélate employé pour teindre les fibres, et on a pu authentifier ce papier par la réapparition de la luminescence des fibres de sécurité.

Inversement, on a pu faire un autre test d'authentification d'un papier de sécurité fabriqué à pH 7 et comportant des fibres lumineuses selon l'invention, en l'immergeant dans une solution acide et en constatant le déclin

de la luminescence des fibres de sécurité, ce qui a permis une authentification intéressante.

5 Le déclin de luminescence des fibres teintés selon cette invention étant proportionnel au temps de séjour des fibres dans leur support acide ou basique, ce déclin peut être utilisé pour constituer une échelle de temps écoulé par rapport à un support à caractère neutre servant éventuellement de référence. A partir d'un papier de sécurité fabriqué à pH acide et contenant des fibres de l'invention, 10 on a réalisé une étiquette de sécurité qui a été collée sur des produits et dont le déclin de luminescence indique par exemple la date de peremption, la fin de la garantie, ou autre, dates limites. Ce marquage qui constitue un code secret et un codage du temps, est applicable notamment aux titres 15 de transport à validité limitée et d'une façon générale à la réalisation de documents ou autres matières n'ayant de valeur que pendant une durée limitée.

REVENDEICATIONS

1- Procédé de réalisation de fibres de sécurité, fils de sécurité, matières textiles, films plastiques ou de cellulose régénérée, résines naturelles, artificielles, ou synthétiques, luminescents caractérisé par le fait que l'introduction de chélates luminescents de Terres Rares, dans ces matières, est faite, à un stade postérieur à leur fabrication dans laquelle ces chélates n'ont pas été employés, par un procédé de teinture de ces matières avec ces chélates.

2- Procédé de réalisation de fibres de sécurité selon la revendication 1 caractérisé par le fait que ces matières sont rendues luminescentes par un procédé de teinture comportant dans un bain de teinture au moins un chélate luminescent de Terres Rares dissous dans au moins un solvant, et au moins un diluant dans lequel le chélate est insoluble ou peu soluble, et consistant à prélever en fin de teinture tout ou partie du solvant en phase liquide ou vapeur.

3- Procédé de réalisation de fibres de sécurité selon la revendication 1 caractérisé par le fait que ces matières sont rendues luminescentes par un procédé de teinture comportant dans le bain de teinture seulement un ou des solvants dans lequel ou lesquels ces chélates sont dissous.

4- Procédé de réalisation de fibres de sécurité selon la revendication 1 caractérisé par le fait que ces matières sont rendues luminescentes par un procédé de teinture au cours duquel la synthèse du chélate est effectué et qui entraîne sa précipitation dans les matières à teindre.

5- Procédé de réalisation de fibres de sécurité selon l'une quelconque des revendications 1 à 4

caractérisé par le fait que ce procédé de teinture confère à ces matières ainsi teintes la propriété d'émettre au moins une luminescence dans une partie quelconque du spectre infra-rouge, visible, ultra-violet ou X, sous excitation de rayons infra-rouges, ultra-violets ou X.

6- Procédé de réalisation de fibres de sécurité selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé par le fait que ce procédé de teinture ne modifie pas la couleur, visible en lumière solaire ou artificielle, de ces matières.

7- Fibres de sécurité réalisées selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisées par le fait que ces matières ont après leur teinture la même couleur en lumière solaire ou artificielle qu'avant leur teinture.

8- Fibres de sécurité réalisées selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisées par le fait qu'elles présentent au moins une émission de luminescence dans une partie du spectre infra-rouge, visible, ultra-violet ou X, sous excitation de rayons infra-rouges, ultra-violets ou X.

9- Documents fiduciaires et autres matières requérant un moyen d'authentification caractérisés par le fait qu'ils comportent, dans la masse ou en surface, des fibres de sécurité réalisées selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et présentant des propriétés conformes aux revendications 7 à 8.

10- Documents fiduciaires et autres matières requérant un moyen d'authentification, réalisés selon la revendication 9, caractérisés par le fait que la modification contrôlée et volontaire de leur luminescence par une action sur leur pH de fabrication ou d'utilisation constitue une échelle de temps incorporée, une marque d'authentification ou un code secret.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0169750

Numero de la demande

EP 85 40 1148

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
X	CH-A- 516 196 (AMERICAN CYANAMID CO.) * Revendications; colonne 7, ligne 42 - colonne 8, ligne 66; exemple 6 *	1,3,4, 8-10	D 21 H 5/10 D 06 P 1/00 D 06 P 1/673
A	EP-A-0 066 854 (GAO) * Revendications; page 3, lignes 5-7 *	1,8-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 09 D D 06 M D 01 F A 41 D D 06 P C 08 F D 21 H
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 01-08-1985	Examineur HELLEMANS W.J.R.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	