



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 169 750 B2

(12)

NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la
décision concernant l'opposition:
15.01.1997 Bulletin 1997/03

(51) Int Cl.6: **D21H 21/48, D21H 21/44,**
D21H 21/40, D06P 1/00,
D06P 1/673

(45) Mention de la délivrance du brevet:
07.09.1988 Bulletin 1988/36

(21) Numéro de dépôt: **85401148.3**

(22) Date de dépôt: **11.06.1985**

(54) Procédé de réalisation de fibres de sécurité luminescentes et autres matières connexes

Verfahren zur Herstellung von aufleuchtenden Sicherheitsfasern und andere verwandten Materialien

Process for the production of luminescent security fibres and other related materials

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

(30) Priorité: **22.06.1984 FR 8409807**

(43) Date de publication de la demande:
29.01.1986 Bulletin 1986/05

(73) Titulaire: **Jalon, Michel**
F-75014 Paris (FR)

(72) Inventeur: **Jalon, Michel**
F-75014 Paris (FR)

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

(56) Documents cités:

EP-A- 0 066 854	CH-A- 516 196
FR-A- 1 522 465	FR-A- 2 054 430
FR-A- 2 124 193	GB-A- 0 713 351
US-A- 2 208 653	

- "Synthesefasern, Grundlagen, Technologie, Verarbeitung und Anwendung", Verlag Chemie, 1981, pages 283-289, paragraph 7.3
- Meyers Enzyklopädisches Lexikon, pp. 529-532, Stichwort "Farbstoffe"

Description

La présente invention concerne un procédé de réalisation de fibres de sécurité, fils de sécurité, matières textiles, films plastiques et de cellulose régénérée, résines luminescentes.

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 présentant une fluorescence sous les rayons ultra-violets, infra-rouges ou X,
- fibres invisibles en lumière solaire ou artificielle mais présentant une fluorescence sous les rayons ultra-violets, infra-rouges ou X. L'expression « fibres invisibles en lumière solaire ou artificielle » signifie que ces fibres qui sont fluorescentes sous les rayons infra-rouges, ultra-violets 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 incorporées 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-violets, 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 lumi-

nescence 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.

5 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, 4 520 520, 2 289 976, 2 423 522, les demandes 15 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.

20 Il en est également ainsi du brevet FR-A-1.522.465 qui décrit des compositions de revêtement incorporant un chélate de Terres Rares destinées à être appliquées 25 sur des supports variés.

Des substances fluorescentes autres que les chélates de Lanthanides ont également été utilisées aux fins d'identification, par exemple conformément au brevet GB-A-713.351 qui décrit l'utilisation de substances 30 fluorescentes sensibles aux réactifs chimiques généralement utilisés pour la falsification de documents fiduciaires et le traitement de fibres par ces substances.

35 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 luminescente est représentée dans 40 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 45 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.

50 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 55 par les procédés habituels de teinture de fibres.

Pour résoudre cette difficulté, il a été proposé, no-

tamment 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 luminescents de lanthanides, d'Yttrium ou 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 (cf. Revendication 1).

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, 2124193.

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 mode 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 solution aqueuse de 20 Litres de 4.4.4. Trifluoro.1.Phenyl.1.3.Butanedione de Sodium pendant 30 minutes; on ajoute alors sous agitation en quantité stoechiométrique une solution aqueuse de chlorure de Terbium qui provoque la synthèse du chélate correspondant et sa précipitation dans les fibres. Les fibres sorties du bain de teinture et séchées, 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.

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.

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 fibres textiles, notamment en ce qui concerne la température et la pression qui sont sélectionnés 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 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.

Ce procédé de teinture peut également être appliqué 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 teinture artificielle) qui présenteront après leur teinture selon cette invention une caractéristique très intéressante d'émission luminescente 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).

Revendications

- Procédé de réalisation de fibres de sécurité, fils de sécurité, matières textiles, films plastiques ou de cellulose régénérée, résines naturelles, artificielles ou synthétiques, luminescents par l'introduction de chélates luminescents des Lanthanides, de l'Yttrium ou du Thorium, caractérisé par le fait que l'introduction de chélates luminescents est faite, à un stade postérieur à leur fabrication dans laquelle ces chélates n'ont pas été employés, par un procédé de teinture comprenant un bain liquide de teinture contenant au moins un de ces chélates luminescents, et éventuellement un colorant pour teinture, dissous dans ce bain de teinture.
- Procédé de réalisation de fibres de sécurité et autres matières connexes selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ces matières sont rendues luminescentes par un procédé de teinture consistant :
 - à immerger la matière à teindre dans un bain liquide comprenant :
 - au moins un chélate luminescent,
 - au moins un solvant dans lequel le chélate est soluble, et dans une quantité suffisante pour dissoudre le chélate,
 - au moins un diluant dans lequel le chélate est insoluble ou peu soluble, miscible avec le solvant, et ajouté dans une proportion telle que le chélate est maintenu en solution dans le bain de teinture,
 - à retirer du bain de teinture tout ou partie du solvant en phase liquide ou vapeur, en fin de teinture,
 - à retirer du bain de teinture la matière ainsi teinte avec le chélate luminescent.
- Procédé de réalisation de fibres de sécurité et autres matières connexes 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 lesquels au moins un chélate luminescent est dissous.

4. Procédé de réalisation de fibres de sécurité et autres matières connexes selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ces matières sont rendues luminescentes par un procédé de teinture au cours duquel la synthèse d'un chélate luminescent est effectuée et entraîne sa précipitation dans les matières à teindre.

5. Procédé de teinture de fibres de sécurité et autres matières connexes 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 du spectre infra-rouge, visible, ultraviolet ou X, et qu'il ne modifie pas la couleur, visible en lumière solaire ou artificielle, de ces matières.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Sicherheitsfasern, Sicherheitsfäden, Textilmaterialien, Plastikfolien oder Folien aus regenerierter Zellulose, natürlichen, künstlichen oder synthetischen Harzen, welche durch die Einführung von lumineszierenden Lanthanid-, Yttrium- oder Thorium-Chelaten lumineszieren, dadurch gekennzeichnet, daß die Eingabe von lumineszierenden Chelaten in einem späteren Stadium als deren Erzeugung, bei welcher diese Chelate nicht eingesetzt wurden, mittels eines Färbeverfahrens, umfassend ein flüssiges Färbebad, das mindestens eines dieser lumineszierenden Chelate und gegebenenfalls einen in diesem Färbebad gelösten Farbstoff zum Färben enthält, erfolgt.
- Verfahren zur Herstellung von Sicherheitsfasern und anderen verwandten Materialien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese Materialien mittels eines Färbeverfahrens lumineszierend gemacht werden, welches darin besteht, daß:
 - das zu färbende Material in ein flüssiges Bad getaucht wird, welches folgendes umfaßt:
 - mindestens ein lumineszierendes Chelat,
 - mindestens ein Lösungsmittel, in dem das Chelat löslich ist, in einer zum Lösen des Chelats ausreichenden Menge,
 - mindestens ein Verdünnungsmittel, in dem das Chelat unlöslich oder schwer löslich ist, welches mit dem Lösungsmittel mischbar ist und das in einer derartigen Menge zugesetzt ist, daß das Chelat im Färbebad in Lösung gehalten wird,
 - am Ende des Färbens ein Teil oder das gesam-

- te Lösungsmittel in flüssiger oder in Dampfphase aus dem Färbebad entfernt wird,
- das so mit dem lumineszierenden Chelat gefärbte Material aus dem Färbebad entfernt wird.
3. Verfahren zur Herstellung von Sicherheitsfasern und anderen verwandten Materialien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese Materialien mittels eines Färbeverfahrens lumineszierend gemacht werden, welches im Färbebad nur ein oder mehrere Lösungsmittel, in denen mindestens ein lumineszierendes Chelat gelöst ist, umfaßt.
4. Verfahren zur Herstellung von Sicherheitsfasern und anderen verwandten Materialien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese Materialien mittels eines Färbeverfahrens lumineszierend gemacht werden, in dessen Verlauf das Aufziehen eines lumineszierenden Chelats bewirkt wird und dabei dessen Ausfällung in den zu färbenden Materialien auslöst.
5. Verfahren zum Färben von Sicherheitsfasern und anderen verwandten Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Färbeverfahren den so gefärbten Materialien die Eigenschaft verleiht, mindestens eine Lumineszenz in einem Teil des Infrarot-, des sichtbaren, des Ultravioletts- oder des Röntgenspektrums abzugeben, und daß es die in Sonnenlicht oder künstlichem Licht sichtbare Farbe dieser Materialien nicht verändert.
- Claims**
1. Processes for the production of safety fibers, safety threads, textile materials, plastic or regenerated cellulose films, natural, artificial synthetic resins, luminescent because of the introduction of luminescent rare earth chelates, or chelates of yttrium or thorium, characterized by the fact that the introduction of luminescent chelates is effected at a stage subsequent of their production in which said chelates have not been used, by a dyeing process comprising a liquid dye bath containing at least one of said luminescent chelates and optionally a coloring agent for the dyeing, dissolved in said dyeing bath.
 2. Process for the production of safety fibers and other related materials according to claim 1, characterized by the fact that said materials are made luminescent by a dyeing process consisting :
- in immersing the material to be dyed in a liquid bath containing :
- 5
- at least a luminescent chelate,
- at least a solvent in which the chelate is soluble, and in sufficient quantity to dissolve the chelate,
- at least a diluent in which the chelate is insoluble or hardly soluble, miscible with the solvent, and added in such proportion that the chelate is kept in solution in the dye bath,
- 10
- in removing from the dye bath all or part of the solvent in liquid or steam phase, at the end of the dyeing,
 - in removing from the dye bath the material thus dyed with the luminescent chelate.
- 15
3. Process for the production of safety fibers and other related materials according to claim 1, characterized by the fact that these materials are made luminescent by a dyeing process comprising in the dye bath only one or more than one solvents in which at least one luminescent chelate is dissolved.
- 20
4. Process for the production of safety fibers or other related materials according to claim 1, characterized by the fact that said materials are made luminescent by a dyeing process during which the synthesis of a luminescent chelate is carried out and induces its precipitation in the materials to be dyed.
- 25
5. Process for dyeing safety fibers and other related materials according to any one of claims 1 to 4, characterized by the fact that said dyeing process confers to said materials dyed in this way the property exhibiting at least a luminescence in one part of the IR, visible, UV or X-ray spectrum, and that it does not modify the color, visible sunlight or artificial light, of said materials.
- 30
- 40
- 45
- 50
- 55