

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 octobre 2012 (04.10.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/131278 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C09K 11/02 (2006.01) **C08J 5/18** (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) **C08L 67/00** (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01) **C08L 69/00** (2006.01)
B42D 15/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2012/050703

(22) Date de dépôt international :

30 mars 2012 (30.03.2012)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

11 52751 31 mars 2011 (31.03.2011) FR
11 54792 31 mai 2011 (31.05.2011) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :

CRIME SCENE TECHNOLOGY [FR/FR]; 2b 21 allée
du Cercle, F-59650 Villeneuve D'ascq (FR). **CENTRE
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE -
CNRS** - [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).
ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN
[FR/FR]; 61, av. du Président Wilson, F-94230 Cachan
(FR). **UNIVERSITE NORMALE DE CHINE DE
L'EST** [CN/CN]; 3663 Zhongshan Road, Shanghai
200062 (CN).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PRETE, Co-
simo** [FR/FR]; 2B / 21 Allée du Cercle, F-59650 Ville-
neuve D'ascq (FR). **AUDEBERT, Pierre** [FR/FR]; c/o
PPSM UMR 8531 CNRS Ecole Normale Supérieure de
Cachan, 61, avenue du Président Wilson, F-94235 Cachan
Cédex (FR). **GALMICHE, Laurent** [FR/FR]; c/o PPSM
UMR 8531 CNRS Ecole Normale Supérieure de Cachan,
61, avenue du Président Wilson, F-94235 Cachan Cédex
(FR). **CLAVIER, Gilles** [FR/FR]; c/o PPSM UMR 8531
CNRS Ecole Normale Supérieure de Cachan, 61, avenue

du Président Wilson, F-94235 Cachan Cédex (FR).
ZHOU, Qing [CN/CN]; c/o East China Normal University
3663 Zhongshan Rd, Shanghai 200062 (CN).

(74) Mandataires : **TOUATI, Catherine** et al.; Cabinet Plasse-
raud, 52 rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii))
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : FLUORESCENT POLYMER COMPOSITION, FLUORESCENT BICHROMOPHORIC TETRAZINE DERIVATIVES, METHOD FOR PREPARING SAME, AND USES THEREOF

(54) Titre : COMPOSITION POLYMERES FLUORESCENTE, DERIVES DE TETRAZINE BICHROMOPHORIQUE FLUORESCENTS, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS APPLICATIONS

(57) Abstract : The invention relates to a fluorescent polymer composition, to polymer films including said composition, and to the uses thereof for marking polymer products or for protecting official documents. The present invention also relates to fluorescent bi-chromophoric tetrazine derivatives and to a method for preparing same.

(57) Abrégé : L'invention porte sur une composition polymère fluorescente, sur des films polymères comprenant cette composition et sur leurs utilisations pour le marquage de produits polymères, la sécurisation de documents officiels. La présente invention porte également sur des dérivés de tétrazine bichromophoriques fluorescents et leur procédé de préparation.



WO 2012/131278 A1

COMPOSITION POLYMERE FLUORESCENTE, DERIVES DE TETRAZINE
BICHROMOPHORQUES FLUORESCENTS, LEUR PROCEDE DE PREPARATION
ET LEURS APPLICATIONS

5 L'invention porte sur des compositions polymères fluorescentes. L'invention porte également sur des dérivés de tétrazine bichromophoriques fluorescents, leur procédé de préparation et leurs utilisations comme traceur de polymères pour lutter contre la contrefaçon, comme moyen de
10 sécurisation et d'authentification de tout produit, notamment de documents officiels, dans l'industrie des encres, dans l'industrie graphique, dans les produits manufacturés fluorescents ou en tant qu'éléments de décoration.

15 Les colorants fluorescents sont utilisés de façon classique comme traceurs, notamment pour aider à l'identification de faux (billets, pièces d'identité, documents officiels). Pour des raisons de sécurité, il est possible de vérifier l'authenticité de documents avec
20 plusieurs niveaux de sécurité. Un premier niveau consiste en une observation visuelle, tactile et sonore du document, un second niveau de sécurité consiste en une observation sous lumière UV, qui laisse apparaître les traceurs fluorescents notamment, un troisième niveau de sécurité
25 consiste en des observations et analyses plus poussées faites par expertise en laboratoire.

Les activités de piratage informatique telles que le vol d'identité ne concernent plus uniquement le vol de fonds. En effet, les cyber-pirates peuvent fournir à tout criminel
30 en fuite des documents falsifiés, tels que passeport, carte

d'identité, permis de conduire, etc. Il est désormais possible de falsifier tout un ensemble de papiers officiels c'est pourquoi il est important de faire très attention à la diffusion des données personnelles, que ce soit sur les réseaux sociaux ou dans la vie « réelle ».

Les gouvernements s'attachent également à empêcher la falsification des documents, en augmentant les exigences de qualité des photographies par exemple. Ainsi, en France, le ministère de l'Intérieur durcit les règles concernant les photos d'identité, en exigeant que toutes les photos des papiers officiels, (Carte nationale d'identité, passeport, permis de conduire, titre de séjour, etc.) soient produites à l'aide d'un système photographique agréé par le ministère de l'Intérieur, ledit système devant assurer un niveau de qualité et fiabilité satisfaisant et devant permettre de satisfaire des spécifications techniques précises, comme la résistance à la température et à l'humidité, la résistance à la lumière, ou les caractéristiques de l'image.

Tous ces documents officiels, doivent bénéficier d'une haute sécurité pour prévenir la falsification et doivent résister à l'usure du temps. Le support papier est maintenant avantageusement remplacé par un support carte plastique, le plus souvent au format carte de crédit.

Les documents d'identité nationaux (passeports, cartes d'identité, visas, permis de conduire...) doivent non seulement être hautement sécurisés mais également facilement contrôlables.

Diverses sociétés apportent des solutions d'authentification visuelle des produits, par exemple à l'aide d'hologrammes, de gravures laser qui peuvent

permettre d'insérer des informations en filigrane sur le corps de cartes en polycarbonate, telles que carte d'identité, carte de santé, permis de conduire, ...

Si ces solutions s'avèrent intéressantes, elles sont
5 parfois difficiles à mettre en œuvre et ne doivent pas être exclusives les unes des autres. Il existe donc un réel besoin pour les autorités d'avoir à disposition des moyens simples à mettre en œuvre et permettant une vérification facile de l'authenticité d'un document, notamment de cartes
10 en polycarbonate.

C'est à cette fin que les présents inventeurs ont trouvé qu'il était possible d'obtenir des compositions polymères transparentes à la lumière blanche, notamment sous forme de films, qui lorsqu'elles sont soumises à un
15 rayonnement UV émettent une fluorescence très caractéristique.

La présente invention concerne en premier lieu une composition polymère fluorescente.

Dans une première alternative, la présente invention
20 porte sur une composition polymère comprenant un polymère et un agent fluorescent organique, caractérisée en ce que ladite composition polymère est transparente à la lumière blanche et présente une fluorescence dans le visible.

Par l'expression « composition polymère transparente à
25 la lumière blanche » on entend une composition polymère qui n'absorbe pas aux longueurs d'ondes correspondant au domaine visible, c'est-à-dire de 400 à 700 nm. La transparence est mesurée par spectroscopie UV-visible en déterminant le pourcentage de lumière transmise au travers
30 d'un film d'épaisseur 0,1 mm. Dans ces conditions, la

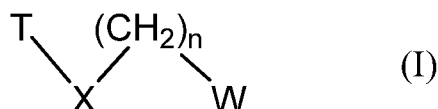
composition polymère selon l'invention présente de préférence une transparence supérieure à 70 %, plus préférentiellement de 80 à 100 %.

La fluorescence est déterminée par spectroscopie d'émission à partir de film de polymère. Dans ces conditions, la composition polymère selon l'invention présente une fluorescence caractéristique dans le visible. La composition polymère selon la présente invention présente de préférence une fluorescence essentiellement dans un domaine de 500 à 620 nm, plus préférentiellement de 540 à 600 nm; c'est-à-dire que plus de 80%, de préférence de 90%, plus préférentiellement plus de 95% des émissions de fluorescence se situent dans ce domaine.

Par « agent fluorescent organique » au sens de la présente invention, on entend toute molécule organique présentant en tant que telle des propriétés fluorescentes. Cela exclut par exemple les matériaux inorganiques et les chélates inorganiques ou organiques. Dans un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention est exempte de toute substance inorganique fluorescente ou de chélates fluorescents, tels que les chélates de lanthanide, de thorium ou d'yttrium.

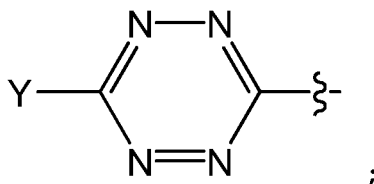
De façon avantageuse, l'agent fluorescent organique est soluble dans le polymère. En d'autres termes, l'agent fluorescent organique forme avec le polymère une solution solide. En particulier, la composition organique selon l'invention n'est pas une dispersion d'un agent fluorescent organique particulière dans un polymère.

L'agent fluorescent organique est de préférence un dérivé de tétrazine bichromophorique fluorescent de formule (I) ci-dessous:



5 dans laquelle:

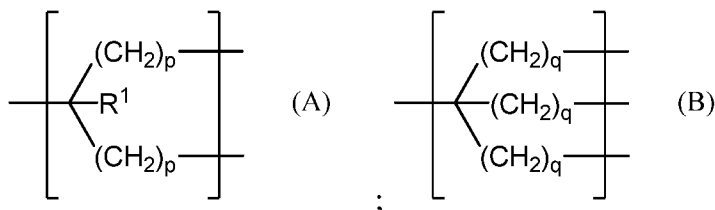
- T est un groupe tétrazine de formule :



- X représente un atome d'oxygène ou de soufre;

- Y est un groupe électroattracteur ou un alkyle;

10 - W est un groupement Z ou une structure dendritique de 1 à 5 générations, chaque génération étant indépendamment constituée de motifs A ou B :



15 dans lesquels R^1 est un hydrogène ou un alkyle en C1-C4, notamment méthyle, et p et q sont des nombres entiers allant chacun indépendamment l'un de l'autre de 0 à 5, de préférence de 0 à 3, plus préférentiellement égal à 1 ou 2; et les groupes terminaux étant chacun indépendamment les uns de autres un groupement Z;

20 - Z est un absorbant UV électrodéficitaire;

- n est un nombre entier allant de 0 à 5, de préférence de 0 à 3, plus préférentiellement égal à 1 ou 2;

les groupes T et Z étant de préférence séparés par au plus 20 atomes de carbone, plus préférentiellement au plus 12 atomes de carbone.

Par le terme « groupe électroattracteur » au sens de
5 la présente invention, on entend tout groupement ayant un effet inducteur attracteur d'électrons, en particulier les halogènes, les haloalkyles, les groupes amino, cyano, hydroxyle, azoture et les groupes neutres constitués à partir d'un hétéroatome bi- ou trivalent comme l'oxygène,
10 notamment -O-D-R où D représente une liaison simple ou un alkylényle en C₁-C₄ et R est alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalkyle, aryle ou époxyalkyle; ainsi que les groupes attracteurs ioniques de type « onium » notamment pyridinium, imidazolinium, imidazolium, phosphonium et composés
15 analogues.

Par le terme « halogène » au sens de la présente invention, on entend les atomes F, Cl, Br ou I, en particulier, F et Cl.

Par le terme « alkyle » au sens de la présente
20 invention, on entend tout groupement alkyle linéaire ou branché, en particulier, les groupements alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone, notamment les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle ou isobutyle.

Par le terme « alcényle » au sens de la présente
25 invention, on entend tout groupement alcényle comprenant au moins une double liaison, en particulier, les groupements alcényle contenant 2 à 6 atomes de carbone, notamment les groupes éthényle ou allyle.

Par le terme « alcynyle » au sens de la présente
30 invention, on entend tout groupement alcynyle comprenant au

moins une triple liaison, en particulier, les groupements alcynyle contenant 2 à 6 atomes de carbone, notamment les groupes éthyne et propargyle.

5 Par le terme « cycloalkyle » au sens de la présente invention, on entend tout groupement cycloalkyle, en particulier les groupements cycloalkyle monocycliques, bicycliques ou tricycliques, chaque cycle contenant 5 ou 6 atomes de carbone notamment les groupes cyclohexyle ou adamantanyle.

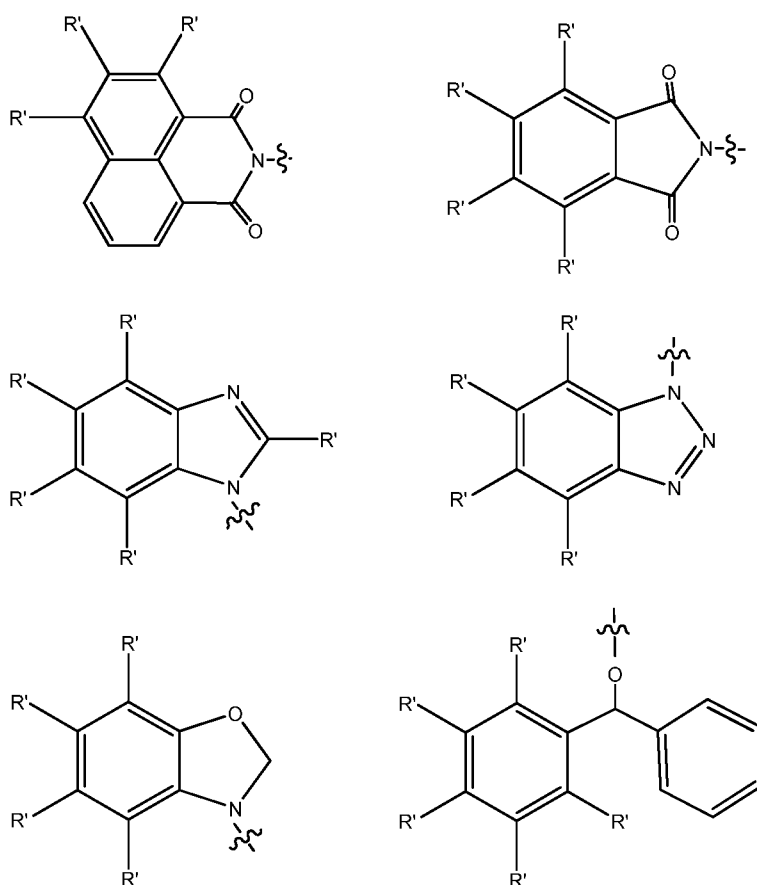
10 Par les termes « aryle » au sens de la présente invention on entend tout groupement aryle, en particulier les groupements aryle monocycliques, bicycliques ou tricycliques, chaque cycle contenant 5 ou 6 atomes de carbone, notamment les groupes benzyle ou naphthalényle.

15 Par le terme « époxyalkyle » au sens de la présente invention, on entend tout groupement époxyalkyle, en particulier les groupements époxyalkyle contenant 2 à 6 atomes de carbone, notamment les groupes 2,3-époxypropyle ou 3,4-époxybutyle.

20 Par le terme « alkylène en C₁-C₄ » au sens de la présente invention, on entend tout groupement alkyle bivalent contenant 1 à 4 atomes de carbone, notamment les groupes -CH₂- et -(CH₂)₂-.

25 Par le terme « haloalkyle » au sens de la présente invention, on entend tout groupement alkyle, de préférence contenant 1 à 4 atomes de carbone, linéaire ou branché substitué par un ou plusieurs halogènes, en particulier les mono-, di- ou tri-fluoroalkyles, les mono-, di- ou tri-chloroalkyles, les perfluoroalkyles ou les perchloroalkyles,
30 notamment le trifluorométhyle et le trichlorométhyle.

Par le terme « absorbant UV électrodéficitaire » au sens de la présente invention, on entend un composé qui ne doit pas pouvoir s'oxyder à un potentiel inférieur à environ +1,5 V (par rapport au calomel), notamment les radicaux naphthalimidyle, phtalimidyle, benzotriazolyle, benzimidazolyle, benzoxazolyle, benzophénonyl, dont les représentations respectives sont données ci-après:

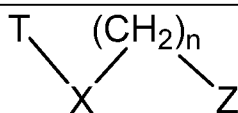
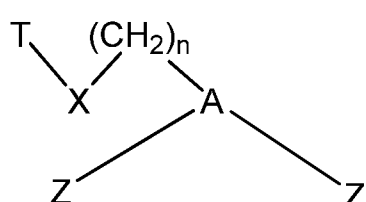
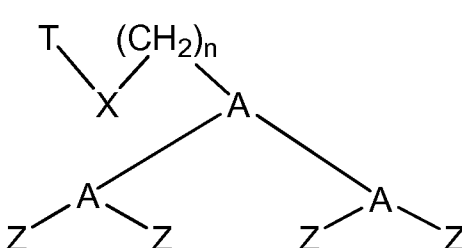


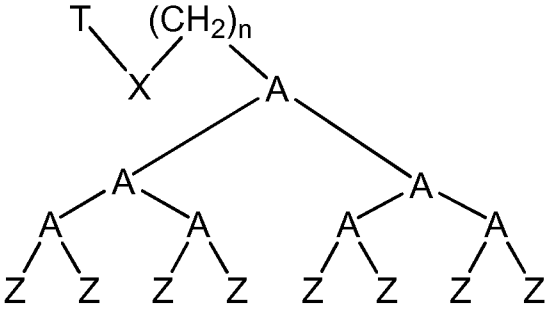
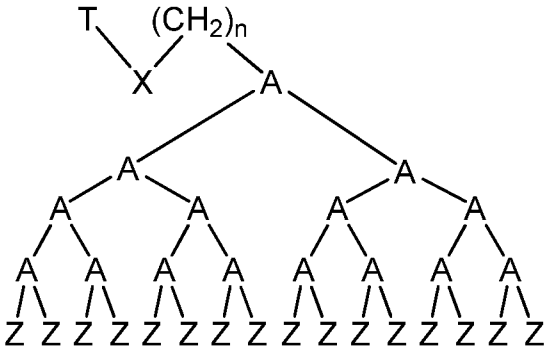
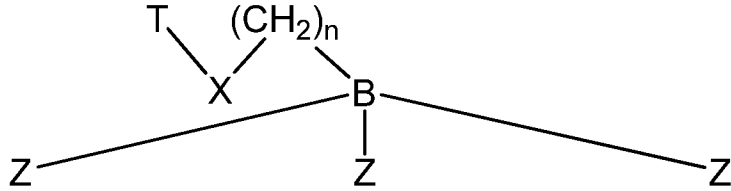
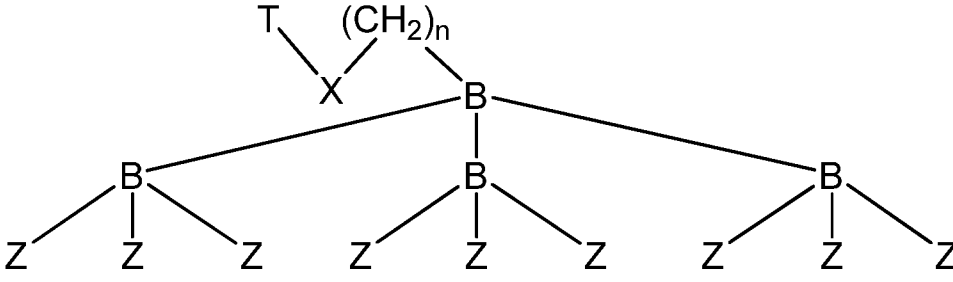
chaque R' étant indépendamment un hydrogène, un alkyle ou un groupe électroattracteur, notamment choisi dans le groupe constitué des halogène, azoture, cyano, haloalkyle et -O-D-R où D représente une liaison simple ou un alkylényle en C₁-C₄, de préférence -CH₂-, et R est alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalkyle, aryle ou époxyalkyle; de

préférence, chaque R' est indépendamment un hydrogène, un alkyle un halogène ou un haloalkyle. De façon avantageuse, Z est le naphtalimidyle ou le 2-trifluorométhylbenzimidazolyle.

- 5 Selon un mode de réalisation particulier, Y est choisi dans le groupe constitué de alkyle, halogène, azoture, cyano, haloalkyle et -O-D-R où D représente une liaison simple ou un alkylène en C₁-C₄, de préférence -CH₂-, et R est alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalkyle, aryle ou
- 10 époxyalkyle ; de préférence alkyle, halogène et haloalkyle.

L'agent fluorescent organique est de préférence un dérivé de tétrazine bichromophorique choisi parmi les composés (1) à (19) :

1	
2	T: {A}^{G₁}_{1n}:Z₂-cascadane 
3	T: {A}^{G₁, G₂}_{1n, 2n}:Z₄-cascadane 
4	T: {A}^{G₁, G₂, G₃}_{1n, 2n, 4n}:Z₈-cascadane

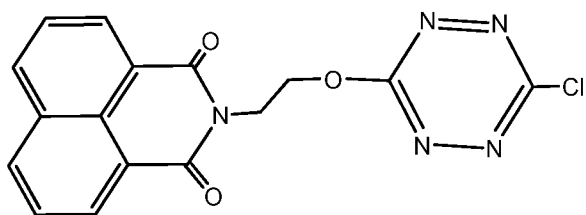
	
5	$T: \{A\}^{G1, G2, G3, G4}_{1n, 2n, 4n, 8n} : Z_{16}\text{-cascadane}$ 
6	$T: \{A\}^{G1, G2, G3, G4, G5}_{1n, 2n, 4n, 8n, 16n} : Z_{32}\text{-cascadane}$
7	$T: \{B\}^{G1}_{1n} : Z_3\text{-cascadane}$ 
8	$T: \{B\}^{G1, G2}_{1n, 3n} : Z_9\text{-cascadane}$ 
9	$T: \{B\}^{G1, G2, G3}_{1n, 3n, 9n} : Z_{27}\text{-cascadane}$

10	$T: \{B\}^{G^1, G^2, G^3, G^4}_{1n, 3n, 9n, 27n} : Z_{81}\text{-cascadane}$
11	$T: \{B\}^{G^1, G^2, G^3, G^4, G^5}_{1n, 3n, 9n, 27n, 81n} : Z_{243}\text{-cascadane}$
12	$T: \{A\}^{G^1}_{1n} : \{B\}^{G^2}_{2n} : Z_6\text{-cascadane}$
13	$T: \{A\}^{G^1, G^2}_{1n, 2n} : \{B\}^{G^3}_{4n} : Z_{12}\text{-cascadane}$
14	$T: \{A\}^{G^1, G^2, G^3}_{1n, 2n, 4n} : \{B\}^{G^4}_{8n} : Z_{24}\text{-cascadane}$
15	$T: \{A\}^{G^1, G^2, G^3, G^4}_{1n, 2n, 4n, 8n} : \{B\}^{G^5}_{16n} : Z_{48}\text{-cascadane}$
16	$T: \{B\}^{G^1}_{1n} : \{A\}^{G^2}_{3n} : Z_6\text{-cascadane}$

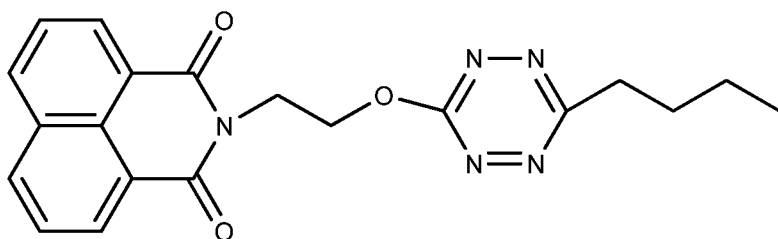
17	$T: \{B\}^{G1, G2}_{1n, 3n} : \{A\}^{G3}_{9n} : Z_{18}$ -cascadane
18	$T: \{B\}^{G1, G2, G3}_{1n, 3n, 9n} : \{A\}^{G4}_{27n} : Z_{54}$ -cascadane
19	$T: \{B\}^{G1, G2, G3, G4}_{1n, 3n, 9n, 27n} : \{A\}^{G5}_{81n} : Z_{162}$ -cascadane

T, X, A, B, Z et n étant tels que définis ci-dessus.

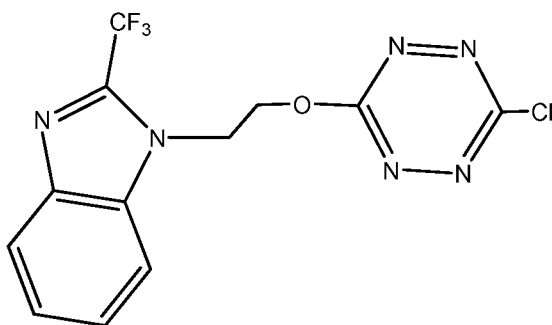
Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le dérivé de tétrazine fluorescent bichromophorique est le 2-(4-chloro-1-éthoxy-s-tétraziny)-N-naphtalimide (dénommé ci-après NITZ) ou le 1-(4-chloro-1-éthoxy-s-tétraziny)2-trifluorométhylbenzimidazole (dénommé ci-après BITZ) qui présentent respectivement les formules suivantes:



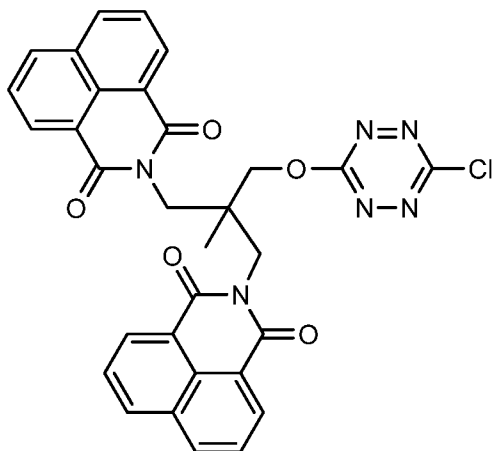
(NITZ)



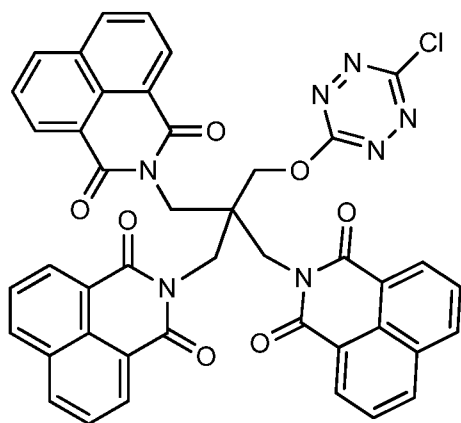
(Bu-NITZ)



(BITZ)



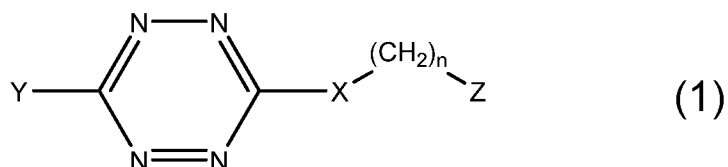
(2-NITZ)



(3-NITZ)

Le composé de formule (I) est un agent fluorescent organique bichromophorique qui permet le transfert d'énergie entre un bon absorbant UV (fraction Z) de la molécule et un accepteur qui est un fluorophore de type tétrazine. La fraction Z du composé (encore appelée "antenne") ne doit pas pouvoir s'oxyder à un potentiel inférieur à environ +1,5 V (par rapport au calomel), ce qui correspond approximativement au pouvoir oxydant (potentiel rédox) de la tétrazine à l'état oxydé. De façon préférée, cette fraction Z doit en pratique être non-oxydable (cas par exemple de la naphthalimide).

Dans une seconde alternative, la présente invention porte sur une composition polymère comprenant un polymère et un agent fluorescent choisi parmi les dérivés de tétrazine bichromophorique fluorescents de formule (I) telle que définie ci-dessus, notamment les dérivés de tétrazine bichromophoriques fluorescents de formule (1) ci-dessous:



X, n, Y et Z étant tels que définis ci-dessus.

- 5 Dans cette alternative, le polymère peut être de toute nature. Pour que l'effet de fluorescence soit le plus marqué, le polymère est avantageusement un polymère transparent lorsqu'il est mis en forme.
- 10 Dans la composition polymère selon l'invention, le polymère peut être un polycarbonate, un polystyrène, un polyéthylène, un polyéthylène téréphtalate, un polyacrylate, un polyméthacrylate, poly(chlorure de vinyle), polyamides, polyaramides, etc.
- 15 Selon un mode de réalisation particulier, le polymère est un polycarbonate. De préférence ce polycarbonate est un polycarbonate classiquement utilisé dans la préparation de support de type cartes (cartes bancaires, cartes d'identité, cartes de séjour, etc.).
- 20 Selon un mode de réalisation, la composition de l'invention comprend un solvant. La composition est liquide, le solvant permettant la dissolution, de préférence à la température ambiante, à la fois du polymère et de l'agent fluorescent organique.
- 25 Le solvant est un solvant non nucléophile. On peut citer comme solvant les cétones, les sulfoxydes, les nitriles, les esters, les hétérocycles azotés, les éthers,

les solvants chlorés, et leurs mélanges. Plus particulièrement, le solvant peut être choisi parmi, l'acétone, la butanone, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide (DMF), l'acétonitrile, l'acétate d'éthyle,
5 le diéthyléther, le tétrahydrofurane (THF), la diglyme, la triglyme, le chloroforme, le dichlorométhane, le dichloroéthane, le dichlorobenzène, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier, le solvant est choisi dans le groupe comprenant le dichlorométhane, le
10 dichloroéthane, le dichlorobenzène, et leurs mélanges.

Un solvant particulièrement adapté lorsque le polymère est le polycarbonate, est le dichlorométhane.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention comprend un polycarbonate, un
15 agent fluorescent organique sélectionné dans le groupe constitué des composés NITZ, Bu-NITZ, BITZ, 2-NITZ et 3-NITZ, et du dichlorométhane.

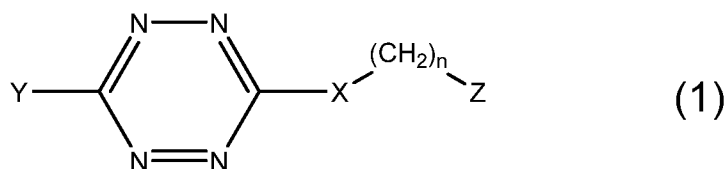
La composition selon l'invention peut en outre comprendre des additifs, notamment des agents stabilisants
20 tels que des antioxydants classiques, des plastifiants tels que les phtalates ou le diiodooctane, etc.

La quantité d'agent fluorescent organique présente dans la composition selon l'invention est celle nécessaire à l'obtention d'une fluorescence caractéristique, lors de
25 l'observation sous rayonnement UV. Des quantités de l'ordre de 0,001 à 5% en poids du poids total de la composition permettent d'obtenir cette fluorescence, de façon préférée on utilise de 10 à 50 ppm et plus particulièrement environ
30 20 ppm en poids d'agent fluorescent par rapport au poids total de la composition polymère.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins un autre agent fluorescent choisi parmi les dérivés de tétrazine bichromophoriques fluorescents de l'invention, un colorant fluorescent, un chélate de
 5 lanthanide, de thorium ou d'yttrium, notamment ceux décrits dans le document WO 2004/039913 A2, et leurs mélanges.

Les présents inventeurs ont mis au point de nouveaux dérivés de tétrazine bichromophoriques présentant une
 10 fluorescence jaune très caractéristique sous un rayonnement UV.

L'invention a donc également pour objet un dérivé de tétrazine bichromophorique fluorescent de formule (I) telle que définie ci-dessus, notamment les dérivés de tétrazine
 15 bichromophoriques fluorescents de formule (1) ci-dessous:



X, n, Y et Z étant tels que définis ci-dessus.

Les dérivés de tétrazine bichromophoriques
 20 fluorescents de formule (I) peuvent être obtenus par couplage d'une halogénotétrazine de formule (II), notamment une chlorotétrazine, avec un alcool ou un thiol de formule (III) selon le schéma 1, T, X, n et W étant tels que définis ci-dessus et R² étant un halogène:

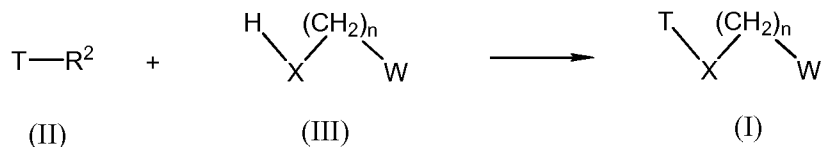


Schéma 1

En particulier, lorsque W est un groupement Z, les dérivés de tétrazine bichromophoriques fluorescents de formule (1) peuvent être obtenus directement par couplage d'une
 5 halogénotétrazine de formule (II-1), notamment une chlorotétrazine avec un alcool ou un thiol de formule (III-1) selon le schéma 2, R^2 , X, n, Y et Z étant tels que définis ci-dessus:

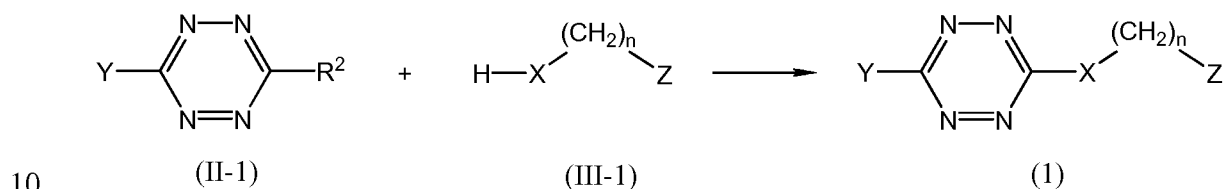


Schéma 2

Cette réaction de couplage entre un alcool ou un thiol et une halogénotétrazine est effectuée dans des conditions
 15 standard bien connues de l'homme de l'art et décrites par exemple dans *Chemical Reviews*, 110 (2010), 3299-3314. En particulier, cette réaction peut être effectuée en présence de 2,4,6-colidine, dans le dichlorométhane et à température ambiante. Par température ambiante on entend une
 20 température d'environ 20 à 25°C.

Lorsque W est une structure dendritique telle que définie ci-dessus, celle-ci est préparée préalablement à la réaction de couplage par des procédés bien connus de l'homme de l'art.

25

L'invention porte également sur la composition polymère fluorescente telle que définie précédemment, mise

en forme. De manière avantageuse, l'agent fluorescent organique mis en œuvre dans l'invention est stable thermiquement, ce qui est le cas en particulier des dérivés de tétrazine bichromophoriques de formule (I). Cela permet
5 d'incorporer l'agent fluorescent au polymère par des procédés de mélange ou de mise en forme nécessitant une montée en température, tels que l'extrusion ou le laminage. On peut ainsi obtenir la composition de l'invention sous forme de granulés extrudés prêts à l'emploi.

10 Selon un mode de réalisation particulier, cette composition est mise sous la forme d'un film. L'invention a également pour objet ledit film polymère fluorescent.

Le film selon l'invention peut être obtenu par différents procédés connus de l'homme du métier pour la
15 préparation de films polymères.

Des exemples de tels procédés sont le laminage, le calandrage, l'extrusion, les procédés au rouleau d'étalement ("doctor blading"). Lorsque la composition est liquide, les procédés d'application peuvent être choisis
20 parmi l'application d'un film par pulvérisation, l'application au pinceau, ou à la tournette.

Ces nouveaux films polymères peuvent constituer le corps de cartes en polycarbonate pour des documents officiels de type cartes d'identité, cartes santé, permis
25 de conduire, certificats d'immatriculation, cartes d'électeur, cartes de séjour, etc. La technologie utilisée est très simple à mettre en œuvre et permet de déjouer la falsification tout en facilitant la vérification d'authenticité des documents par les autorités.

L'invention a également pour objet un procédé de sécurisation de documents comprenant la formation d'un film polymère fluorescent tel que défini précédemment.

Un tel film peut être appliqué sur des documents déjà
5 existants par lamination à chaud ou à froid.

Selon un mode de réalisation particulier, le film polymère constitue le cœur du support de type carte, et d'autres films polymères, éventuellement également fluorescents, sont déposés de part et d'autre de celui-ci.
10

Selon un autre mode de réalisation particulier, cette composition est mise sous forme de fibres ou encore sous forme de fils. L'invention a également pour objet lesdits fibres ou fils polymères fluorescents.

15 Les fibres ou fils selon l'invention peuvent être obtenus par différents procédés connus de l'homme du métier pour la préparation de fibres polymères. Des exemples de tels procédés sont l'extrusion, le filage à l'état fondu.

Les fibres fluorescentes selon l'invention peuvent
20 être incorporées dans les pâtes à papier lors de la fabrication de documents officiels. Les fils selon l'invention peuvent quant à eux être introduits dans les documents officiels, par exemple entre la couche de papier servant de base au document et un film protecteur, ou
25 utilisés comme fils de reliure.

L'invention a également pour objet un procédé de sécurisation de documents comprenant l'incorporation de fibres polymères fluorescents ou de fils polymères fluorescents tels que définis précédemment auxdits
30 documents.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'un composé de formule (I), d'une composition polymère fluorescente, d'un film polymère, de fibres ou de fils polymères tels que
5 définis ci-dessus, pour la sécurisation et d'authentification de tout produit, notamment de documents tels que des cartes, des badges, etc.

Elle concerne également l'utilisation de ces composés, compositions, films, fibres ou fils comme traceurs
10 permettant d'identifier rapidement l'origine du matériau polymère utilisé et ainsi de contrôler l'authenticité du produit incorporant ledit polymère. Ainsi, l'invention a un intérêt tout particulier pour la lutte contre la contrefaçon d'objets incorporant des matériaux polymères
15 (montres, jouets, récipients pour cosmétiques, etc.).

L'invention a donc également pour objet un procédé de traçage de matériau polymère comprenant la préparation d'une composition polymère telle que décrite précédemment, puis la mise en forme de cette composition polymère, de
20 préférence sous forme de films, de fibres ou de fils. En effet, l'observation à la lumière UV du produit final obtenu fera apparaître une fluorescence jaune caractéristique de la composition polymère de base utilisée.

Les compositions, films, fibres et fils selon
25 l'invention peuvent également servir d'éléments de décoration. Ils peuvent être utilisés dans l'industrie graphique ou pour la réalisation de produits fluorescents.

L'invention est décrite plus en détail ci-après, à l'aide des exemples suivants qui sont nullement limitatifs
30 mais sont donnés à titre d'illustration uniquement.

EXEMPLES :

Le polymère utilisé dans les exemples est un polycarbonate commercialisé par la Société Aldrich sous la
5 marque Aldrich-Chemie. Il présente un poids moléculaire Mw de 64000 g/mol, et est préparé à partir d'un monomère de poids moléculaire Mw: 284,35 g/mol

Exemple 1:

10 Préparation du composé NITZ

1) Synthèses

a) (2-hydroxyéthyl)-N-naphtalimide

Du naphtalimide (0.2g, 1mmol) est mis à réagir dans du DMF (15 ml) avec du bromoéthanol en présence de carbonate
15 de potassium pendant 10h. La solution résultante est reprise dans de l'eau et extraite par de l'acétate d'éthyle. Une chromatographe sur colonne (DCM) permet d'isoler le produit.

(rendement 73%, ¹H NMR (CDCl₃) : 3.98 (dd, 2H, J₁=5.5Hz, J₂=5Hz), 4.47 (t, 2H, J=5Hz), 7.76 (t, 2H, J =7.5Hz), 8.23
20 ((d, 2H, J =7.5Hz), 8.62 (d, 2H, J =7.5Hz)

b) Fluorophore NITZ

La réaction de la dichlorotétrazine et du (2-hydroxyéthyl)-N-naphtalimide a été réalisée dans des
25 conditions standard (1eq. dichlorotétrazine, 1eq. alcool, 2 eq. collidine dans le DCM, RT, 2h) pour fournir le NITZ avec 56% de rendement.

(rendement 56%, ¹H NMR (CDCl₃) : 4.75 (t, 2H, J=5Hz), 5.06 (t, 2H, J=5Hz), 7.75 (t, 2H, J =7.5Hz), 8.23 ((d, 2H, J
30 J =7.5Hz), 8.56 (d, 2H, J =7.5Hz). ¹³C :38.06, 67.62

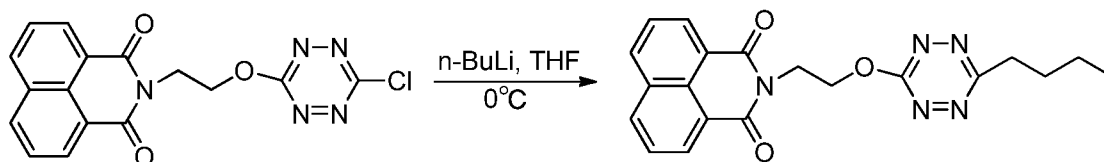
(aliphatiques), 122.28, 127.14, 128.88, 131.75, 132.26, 134.54 (cœur naphthalène), 163.65, 164.51, 166.65 (imide et tétrazine).

M⁺ = 355, 357 (calc. 355, 357)

5

Exemple 2:

Préparation du composé Bu-NITZ



10

Le composé NITZ (0,053 g ; 0,15 mmol) est dissout dans 15 mL de tétrahydrofurane sec. La solution est portée à 0°C dans un bain de glace sous agitation et le n-butyl lithium (72 µL d'une solution 2,5 M dans l'hexane) y est ajouté
 15 lentement en goutte à goutte. La réaction est ramenée à température ambiante et agitée durant 30 min. Le solvant est chassé sous vide à l'évaporateur rotatif et le produit brut obtenu est purifié par colonne chromatographique (éluant : éther de pétrole / dichlorométhane 1 pour 1 en
 20 volume), pour donner le produit attendu.

(rendement : 18% ; RMN 1H (CDCl₃) : 1.0 (t, J=7.3Hz, 3H), 1.55 (m, 4H), 4.57 (t, J=6.7Hz, 2H), 4.75 (t, J=5.3Hz, 2H), 4.97 (t, J=5.5Hz, 2H), 7.76 (t, J=7.8Hz, 2H), 8.23 (s, J=8.2Hz, 2H), 8.58 (d, J=7.3Hz, 2H) ; RMN 13C NMR (CDCl₃) :
 25 13.9, 19.1, 30.8, 38.4, 66.6, 69.9, 122.5, 127.1, 128.4, 131.7, 134.4, 164.5, 165.9, 166.3).

Exemple 3:

On a préparé une solution mère de la façon suivante.
5g de polycarbonate et 2mg de NITZ préparée selon l'exemple
1 sont introduits dans 100mL de CH_2Cl_2 en une heure sous
5 vive agitation.

La concentration en NITZ est de 0,4 mg/g.

La solution est rose.

La solution mère est diluée avec CH_2Cl_2 pour obtenir:

10 "Solution 2": 10 mL de la solution mère sont complétés à
100 mL.

La solution est légèrement rose.

"Solution 3" : 10 mL de la solution 2 sont complétés à
100 mL.

15 La solution est presque incolore

Des dépôts de ces trois solutions (solution mère,
"Solution 2" et "Solution 3") sont réalisés sous forme de
gouttes que l'on laisse sécher et des films d'épaisseur
20 variable sont obtenus.

On obtient des films présentant des zones
transparentes et des zones translucides. Ces inhomogénéités
de surface traduisent l'inhomogénéité de l'évaporation du
solvant.

25 Par observation à la lumière UV, les zones
transparentes apparaissent fluorescentes de couleur jaune.

Exemple 4

On prépare diverses solutions comme dans l'exemple 3:

30 Solution mère : 20 mg de NITZ sont dissous dans 10 mL de

CH₂Cl₂.

"Solution 2" : 1 mL de la solution mère est complétée à 10 mL avec CH₂Cl₂.

5

"Solution polymère 1": 5 g de polycarbonate sont dissous dans 50 mL de CH₂Cl₂ et 1 mL de solution mère est ajoutée. La concentration en NITZ est de 0,4 mg/g. La solution est rose.

10

"Solution Polymère 2": 5 g de polycarbonate sont dissous dans 50 mL de CH₂Cl₂ et 1 mL de "solution 2" est ajoutée. La concentration en NITZ est de 0,04 mg/g. La solution est presque incolore.

15

"Solution Polymère 3" : 5 g de Polycarbonate sont dissous dans 50 mL de CH₂Cl₂. 5 mL de solution mère est ajoutée. La concentration en NITZ est de 2 mg/g. La solution est franchement rose.

20

Des films polymères sont réalisés à partir des solutions polymères ("solution polymère 1", "solution polymère 2" et "solution polymère 3") par application au moyen d'une tournette (spin-coating) sur des supports en verre. Les supports en verre sont mouillés par la solution polymère, puis on lance la tournette à 300 tpm pendant 30 s. Pour obtenir des dépôts épais on effectue plusieurs dépôts successifs de polymères. Pour chaque solution polymère, 2 films ont été réalisés avec 3 dépôts successifs et avec 10
30 dépôts successifs.

Tous les films obtenus sont transparents lorsqu'ils sont observés à la lumière blanche. Sous lumière UV (365nm) ils sont fluorescents de couleur jaune.

Les films ainsi préparés ont été chauffés à 200 °C sur plaque chauffante. Après refroidissement, ils étaient
5 transparents sous lumière blanche et fluorescents de couleur jaune par observation sous lumière UV (365 nm).

Exemple 5:

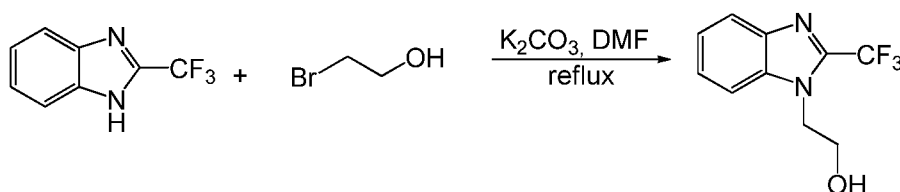
10

Préparation du composé BITZ

1) Synthèses

a) 2-(2-trifluorométhyl-1*H*-benzimidazol-1-yl)éthanol

15



Le 2-bromoéthanol (0,15 g, 1,2 mmol) est dissous dans 15 mL de diméthylformamide (DMF). On ajoute successivement à cette solution le carbonate de potassium (K₂CO₃, 0,13 g, 0,9
20 mmol) et la 2-trifluorométhyl-1*H*-benzimidazole (0,17 g, 0,9 mmol) et le mélange est porté à reflux du solvant durant 18h. Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est extrait avec de l'acétate d'éthyle (2 × 20 mL). Les phases organiques sont réunies et lavées avec
25 de l'eau (2 × 15 mL) puis séchées sur sulfate de magnésium (MgSO₄). Le solvant est chassé sous pression réduite à

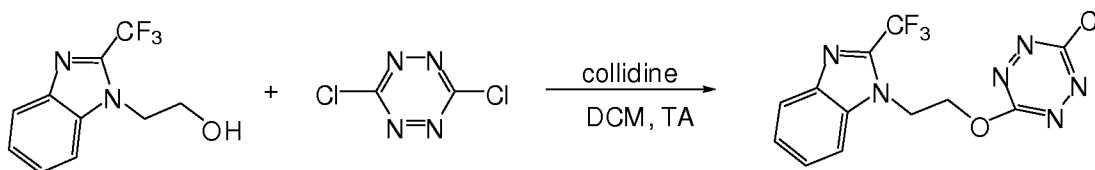
l'évaporateur rotatif puis le produit brut est purifié sur colonne chromatographique (phase stationnaire SiO_2 , éluant éther de pétrole - acétate d'éthyle 1/1 en volume).

Rendement en 2-(2-trifluorométhyl-1*H*-benzimidazol-1-

5 yl)éthanol : 0,10 g (0,4 mmol, 48%)

Caractérisation RMN ^1H ($\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm) : 3.77 (m, 2H, N- CH_2) ; 4.45 (m, 2H, O- CH_2) ; 5.0 (t, 1H, OH) ; 7.35 (m, 1H) ; 7.45 (m, 1H) ; 7.80 (m, 2H).

10 b) Fluorophore 1-(2-(6-chloro-*s*-tétrazin-3-yloxy)éthyl)-2-(trifluorométhyl)-1*H*-benzimidazole



15 Le 2-(2-trifluorométhyl-1*H*-benzimidazol-1-yl)éthanol (0,023 g, 0,10 mmol) et la 3,6-dichloro-*s*-tétrazine (0,020 g, 0,13 mmol) sont dissous dans 20 mL de dichlorométhane (DCM) sec. Cette solution est purgée avec un flux d'azote et la 2,4,6-collidine (0,02 mL, 0,10 mmol) est ajoutée en goutte à

20 goutte rapide. Le mélange est agité 4h à température ambiante. Le solvant est alors chassé sous pression réduite à l'évaporateur rotatif puis le produit brut est purifié sur colonne chromatographique (phase stationnaire SiO_2 , éluant éther de pétrole - acétate d'éthyle 2/1 en volume).

25 Rendement en 1-(2-(6-chloro-*s*-tétrazin-3-yloxy)éthyl)-2-(trifluorométhyl)-1*H*-benzimidazole : 0,02g (0,06 mmol, 58%).

Caractérisation RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 4,88 (t, 2H, $J_{\text{H-H}}=5,2$ Hz, N- CH_2) ; 5,03 (t, 2H, $J_{\text{H-H}}=5,2$ Hz, O- CH_2) ; 7,39 (m, 1H) ; 7,49 (m, 1H) ; 7,66 (m, 1H) ; 7,86 (m, 1H).

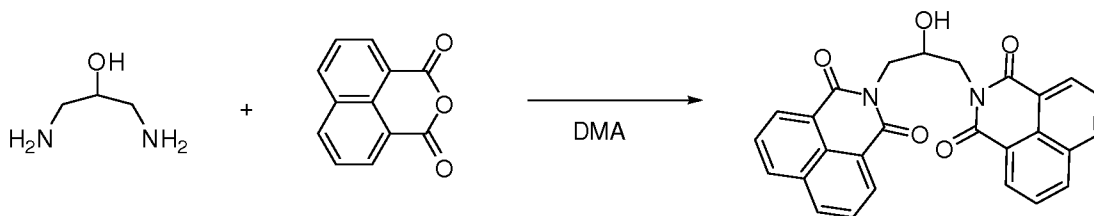
Caractérisation RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 166,2 ; 165,0 ;
5 140,8 ; 135,5 ; 126,2 ; 124,7 ; 121,9 ; 110,8 ; 110,4 ;
68,3 ; 43,2.

Le composé BITZ présente une fluorescence jaune intense par observation sous lumière UV (à environ 365 nm) et cette
10 fluorescence est toujours observable lorsqu'il est incorporé dans une composition polymère.

Exemple 6:

15 Préparation du composé 2-NITZ

a) 2,2'-(2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis-*N*-naphtalimide

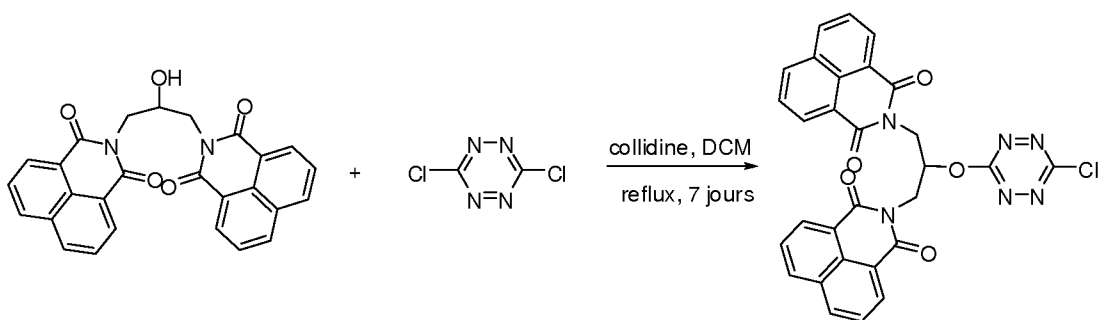


20 L'anhydride 1,8-naphtalique (1 g ; 5,05 mmol) est mis en suspension dans 10 mL de *N,N*-diméthylacétamide (DMA). Le 1,3-diaminopropan-2-ol (0,2 g ; 2,2 mmol) est ajouté à cette suspension et le mélange est porté à 100°C sous agitation durant 12h. Le solvant est alors chassé sous vide
25 à l'évaporateur rotatif et 5 mL d'eau est ajoutée au produit brut. Un solide blanc précipite qui est isolé par

séchage sur fritté et séché sous vide. Ce solide est ensuite purifié par colonne chromatographique (éluant : éther de pétrole / acétate d'éthyle 1 pour 1 en volume), pour donner le produit attendu.

- 5 (rendement : 40%, RMN ^1H (CDCl_3): 8.59 (d, 4H, $J=7.3\text{Hz}$), 8.22 (d, 4H, $J=8.2\text{Hz}$), 7.75 (t, 4H, $J=7.8\text{Hz}$), 4.52 (m, 5H); RMN ^{13}C (CDCl_3): 165.1, 134.3, 131.7, 128.4, 127.1, 122.6, 69.7, 44.7)

b) Synthèse du fluorophore 2-NITZ



Le 2,2'-(2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis-N-naphthalimide (0,1 g ; 0,22 mmol) et la 3,6-dichloro-s-tétrazine (0,05 g ; 0,33 mmol) sont dissous dans 20 mL de dichlorométhane (DCM).

- 15 La solution est mise sous atmosphère inerte par dégazage à l'azote et la 2,4,6-collidine (0,05 ml ; 0,25 mmol) est ajoutée rapidement à la seringue. La réaction est portée à reflux du solvant sous agitation durant 7 jours. Le solvant est alors chassé sous vide à l'évaporateur rotatif et le
- 20 produit brut obtenu est purifié par colonne chromatographique (éluant : éther de pétrole / acétate d'éthyle / dichlorométhane 1 pour 1 pour 2 en volume) pour donner le produit attendu.

- (rendement : 17% ; RMN ^1H (CDCl_3) : 8.51 (d, 4H, $J=7.3\text{Hz}$), 8.21 (d, 4H, $J=8.2\text{Hz}$), 7.73 (t, 4H, $J=7.8\text{Hz}$), 6.20 (m, 1H),
- 25

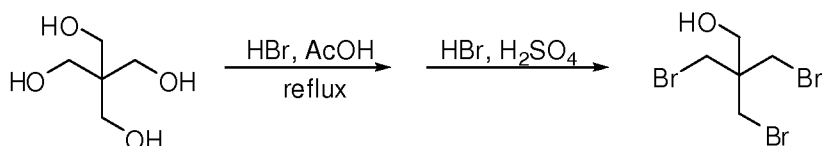
4.96 (m, 2H), 4.83 (m, 2H); RMN ^{13}C (CDCl_3) : 166.9, 164.6, 164.2, 134.5, 131.8, 128.3, 127.1, 122.3, 60.5, 40.9 ; $\text{M}^+ = 587,0836$ ($\text{M}+\text{Na}$) calc. : 587,0847.

5 Exemple 7:

Préparation du composé 3-NITZ

a) 3-bromo-2,2-bis(bromométhyl)propan-1-ol

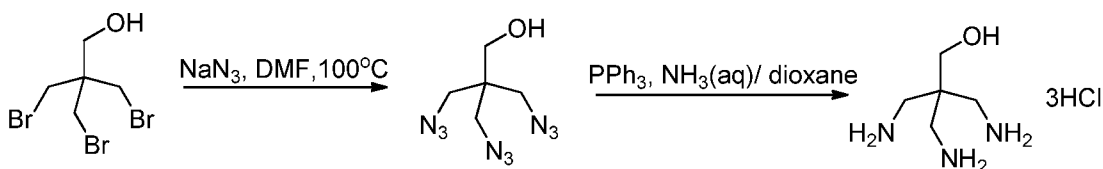
10



Le pentaérythritol (12,8 g ; 94 mmol) est dissout dans un mélange de 10 mL d'acide acétique glacial et 42 mL d'acide bromhydrique aqueux à 48% et la solution est portée à reflux 24h. La solution est ramenée à température ambiante et on y ajoute 42 mL d'acide bromhydrique aqueux à 48% et 23 mL d'acide sulfurique concentré. Le milieu réactionnel est à nouveau porté à reflux 24h puis ramenée à température ambiante. Le liquide se sépare en deux phases. La plus dense est séparée puis diluée dans 50 mL de chloroforme, lavée avec 20 mL d'eau, séchée sur sulfate de potassium anhydre et filtrée. Le solvant est chassé sous vide à l'évaporateur rotatif et le produit brut obtenu est purifié par colonne chromatographique flash (éluant : éther de pétrole / acétate d'éthyle 9 pour 1 en volume) pour donner le produit attendu sous forme d'un solide blanc.

(rendement 49% ; RMN ^1H (CDCl_3) : 3.75 (d, 2H, $J=5.5\text{Hz}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 7.53 (s, 6H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 1.70 (br s, 1H, OH); RMN ^{13}C (CDCl_3) : 34.5, 62.6)

5 b) 3-amino-2,2-bis(aminométhyl)propan-1-ol



Le 3-bromo-2,2-bis(bromométhyl)propan-1-ol (0,66 g ; 20,3
 10 mmol) est mis en solution dans le N,N -diméthylformamide puis dégazé à l'azote. On ajoute alors le sodium azide (NaN_3 ; 1,57 g ; 24,15 mmol) et le mélange est porté à 100°C durant 28h. Après retour à température ambiante, la solution est mise dans 100 mL d'eau et extraite avec de
 15 l'éther diéthylique ($4 \times 50\text{ mL}$). Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium anhydre et filtrée. Le volume de solvant est ramené à 10 mL par évaporation sous vide. On ajoute 20 mL de dioxane et le volume de solvant est à nouveau ramené à 10 mL par
 20 évaporation sous vide. On place cette solution dans un ballon sous agitation et on ajoute 25 mL de dioxane, de la triphénylphosphine (2,66 g ; 10,14 mmol) et 10 mL d'ammoniaque à 30%. L'agitation est poursuivie 19h à température ambiante puis la solution est diluée dans 100
 25 mL de chloroforme et extraite deux fois avec 50 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 2,5 M. Les phases aqueuses sont réunies et lavées avec du chloroforme ($4 \times$

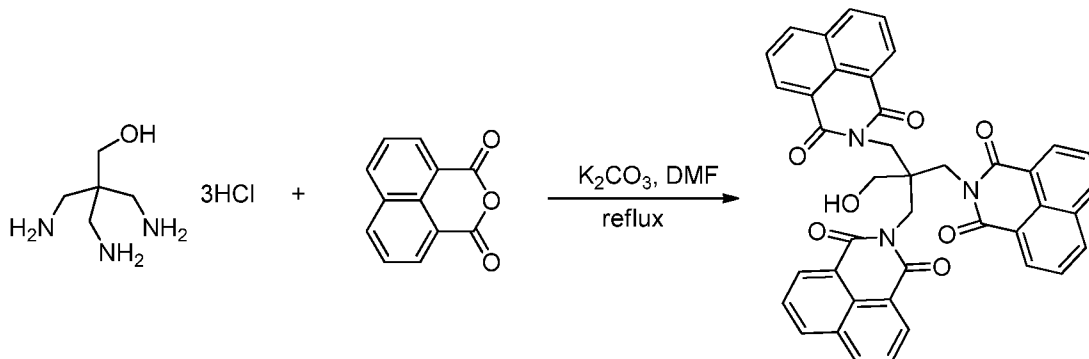
20 mL). Le volume de solvant est ramené à 50 mL par évaporation sous vide. On y ajoute 2 mL d'acide chlorhydrique concentré puis on porte cette solution à 4°C. Le solide blanc qui se forme est isolé par filtration, lavé

5 avec 2 mL d'acide chlorhydrique concentré à 0°C, 3 mL d'éthanol et 5 fois 5 mL d'éther diéthylique. Après séchage sous vide, on obtient le produit désiré sous la forme de son sel trihydrochloride.

(rendement : 32% ; RMN ^1H NMR (D_2O) : 3.28 (s, 6H, $-\text{CH}_2\text{N}$),

10 3.83 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$)).

c) 3-(*N*-naphtalimidyl)-2,2-bis(*N*-naphtalimidylmethyl)propan-1-ol



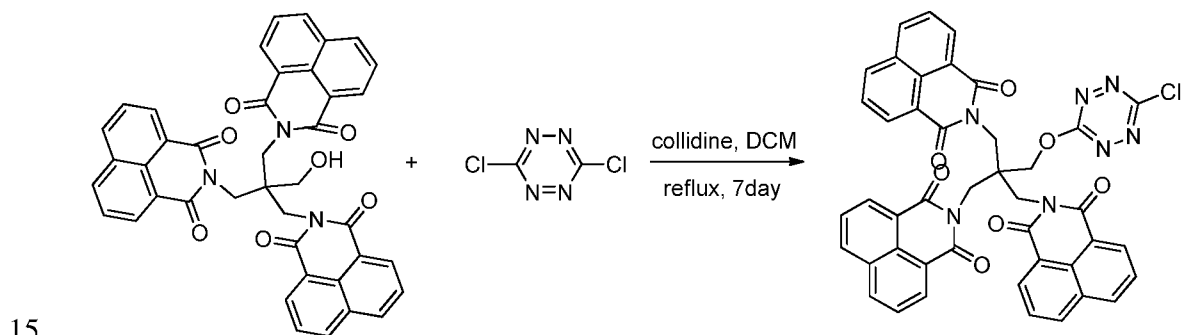
L'anhydride 1,8-naphtalique (0,4 g ; 2 mmol) est mis en suspension dans 15 mL de *N,N*-diméthylformamide sec. Le 3-amino-2,2-bis(aminométhyl)propan-1-ol trihydrochloride

20 (0,1 g ; 0,4 mmol) est ajouté à cette suspension et le mélange est porté à reflux du solvant sous agitation durant 12h. Le solvant est alors chassé sous vide à l'évaporateur rotatif et 5 mL d'eau est ajoutée au produit brut. Un solide blanc précipite qui est isolé par séchage sur fritté

et séché sous vide. Ce solide est ensuite purifié par colonne chromatographique (éluant : éther de pétrole / acétate d'éthyle 1 pour 1 en volume), pour donner le produit attendu.

5 (rendement : 59% ; RMN ^1H NMR (CDCl_3) : 8.55 (d, 6H, $J = 7.3\text{Hz}$), 8.20 (d, 6H, $J = 8.7\text{Hz}$), 7.72 (t, 6H, $J = 8.2\text{Hz}$), 4.66 (s, 6H, $-\text{CH}_2\text{N}$), 4.27 (t, 1H, $J = 7.8\text{Hz}$, $-\text{OH}$), 3.72 (d, 2H, $J = 7.3\text{Hz}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$) ; RMN ^{13}C (CDCl_3) : 165.6, 134.1, 131.7, 128.3, 127.1, 64.2, 49.8, 10 44.3).

d) fluorophore 3-NITZ



Le 3-(*N*-naphtalimidyl)-2,2-bis(*N*-naphtalimidylméthyl)propan-1-ol (0,05 g ; 0,07 mmol) et la 3,6-dichloro-*s*-
 20 tétrazine (0,112 g ; 0,74 mmol) sont dissous dans 10 mL de dichlorométhane sec. La solution est mise dans un tube résistant à la pression et sous atmosphère inerte par dégazage à l'azote. La 2,4,6-collidine (0,25 ml ; 0,12 mmol) est ajoutée rapidement à la seringue et le tube
 25 fermé. La réaction est portée à 100°C sous agitation durant 7 jours. Le solvant est alors chassé sous vide à

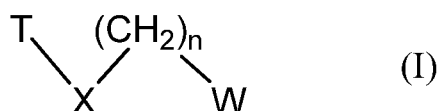
l'évaporateur rotatif et le produit brut obtenu est purifié par colonne chromatographique (éluant : éther de pétrole / acétate d'éthyle / dichlorométhane 1 pour 1 pour 2 en volume) pour donner le produit attendu.

- 5 (rendement : 2% ; RMN ^1H (CDCl_3) : 8.50 (m, 6H), 8.21 (m, 6H), 7.73 (m, 6H), 4.88 (m, 6H) ; RMN ^{13}C (CDCl_3) : 165.5, 165.4, 134.0, 131.6, 128.3, 127.0, 122.5, 51.1, 45.0, 44.1).

REVENDICATIONS

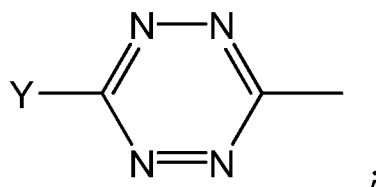
1. Composition polymère comprenant un polymère et un agent fluorescent organique, caractérisée en ce que ladite composition polymère est transparente à la lumière blanche et présente une fluorescence dans le visible.

2. Composition polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent fluorescent organique est un dérivé de tétrazine bichromophorique fluorescent de formule (I) ci-dessous:



dans laquelle:

- T est un groupe tétrazine de formule :

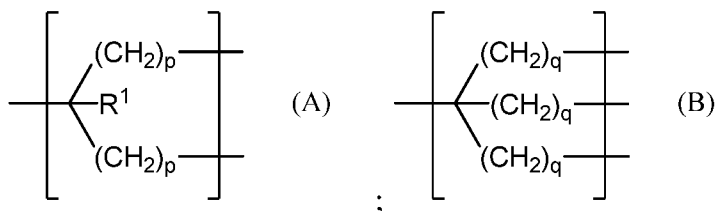


- X représente un atome d'oxygène ou de soufre;

- Y est un groupe électroattracteur ou un alkyle;

- W est un groupement Z ou une structure dendritique de 1 à 5 générations, chaque génération étant indépendamment

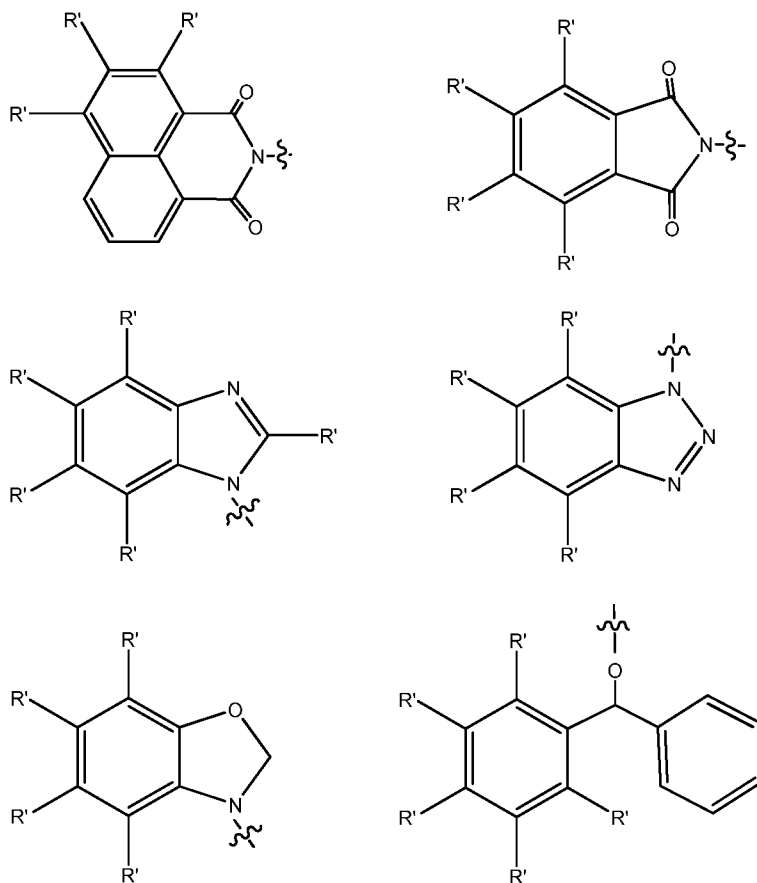
constituée de motifs A ou B :



dans lesquels R^1 est un hydrogène ou un alkyle en C1-C4, notamment méthyle, et p et q sont des nombres entiers allant chacun indépendamment l'un de l'autre de 0 à 5; et les groupes terminaux étant chacun indépendamment les
5 uns de autres un groupement Z;
- Z est un absorbant UV électrodéficientaire;
- n est un nombre entier allant de 0 à 5.

3. Composition polymère selon la revendication 2,
10 caractérisée en ce que Y est choisi dans le groupe constitué des alkyles, des halogènes, des haloalkyles et des groupes neutres constitués à partir d'un hétéroatome bi- ou trivalent comme l'oxygène, notamment -O-A-R où A représente une liaison simple ou un alkylène en C₁-C₄ et R est alkyle,
15 alcényle, alcynyle, cycloalkyle, aryle ou époxyalkyle; ainsi que les groupes de type « onium » notamment pyridinium, imidazolinium, imidazolium, phosphonium et composés analogues.

20 4. Composition polymère selon l'une quelconque des revendications 2 ou 3, caractérisée en ce que Z est choisi dans le groupe constitué des radicaux naphthalimidyle, phtalimidyle, benzotriazolyle, benzimidazolyle, benzoxazolyle, benzophénonyl, dont les représentations
25 respectives sont données ci-après:



chaque R' étant indépendamment un hydrogène, un alkyle ou un groupe électroattracteur.

- 5 5. Composition polymère selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée en ce que dérivé de tétrazine bichromophorique fluorescent de formule (I) est choisi parmi les composés (1) à (19) :

1	$ \begin{array}{c} T \\ \diagdown \quad \diagup \\ X \quad (CH_2)_n \quad Z \end{array} $
2	$T : \{A\}^{G1}_{1n} : Z_2$ -cascadane

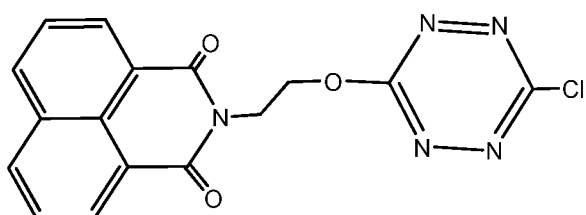
3	$T: \{A\}^{G^1, G^2}_{1n, 2n}: Z_4\text{-cascadane}$
4	$T: \{A\}^{G^1, G^2, G^3}_{1n, 2n, 4n}: Z_8\text{-cascadane}$
5	$T: \{A\}^{G^1, G^2, G^3, G^4}_{1n, 2n, 4n, 8n}: Z_{16}\text{-cascadane}$
6	$T: \{A\}^{G^1, G^2, G^3, G^4, G^5}_{1n, 2n, 4n, 8n, 16n}: Z_{32}\text{-cascadane}$
7	$T: \{B\}^{G^1}_{1n}: Z_3\text{-cascadane}$

8	$T: \{B\}^{G1, G2}_{1n, 3n}: Z_9\text{-cascadane}$
9	$T: \{B\}^{G1, G2, G3}_{1n, 3n, 9n}: Z_{27}\text{-cascadane}$
10	$T: \{B\}^{G1, G2, G3, G4}_{1n, 3n, 9n, 27n}: Z_{81}\text{-cascadane}$
11	$T: \{B\}^{G1, G2, G3, G4, G5}_{1n, 3n, 9n, 27n, 81n}: Z_{243}\text{-cascadane}$
12	$T: \{A\}^{G1}_{1n}: \{B\}^{G2}_{2n}: Z_6\text{-cascadane}$
13	$T: \{A\}^{G1, G2}_{1n, 2n}: \{B\}^{G3}_{4n}: Z_{12}\text{-cascadane}$

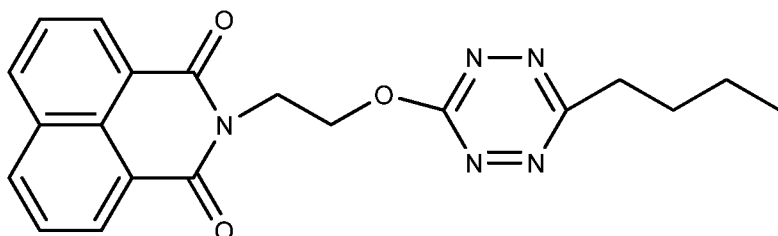
14	$T: \{A\}^{G^1, G^2, G^3}_{1n, 2n, 4n} : \{B\}^{G^4}_{8n} : Z_{24}$ -cascadane
15	$T: \{A\}^{G^1, G^2, G^3, G^4}_{1n, 2n, 4n, 8n} : \{B\}^{G^5}_{16n} : Z_{48}$ -cascadane
16	$T: \{B\}^{G^1}_{1n} : \{A\}^{G^2}_{3n} : Z_6$ -cascadane
17	$T: \{B\}^{G^1, G^2}_{1n, 3n} : \{A\}^{G^3}_{9n} : Z_{18}$ -cascadane
18	$T: \{B\}^{G^1, G^2, G^3}_{1n, 3n, 9n} : \{A\}^{G^4}_{27n} : Z_{54}$ -cascadane
19	$T: \{B\}^{G^1, G^2, G^3, G^4}_{1n, 3n, 9n, 27n} : \{A\}^{G^5}_{81n} : Z_{162}$ -cascadane

6. Composition polymère selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisée en ce que dérivé de

tétrazine bichromophorique fluorescent de formule (I) est choisi parmi:

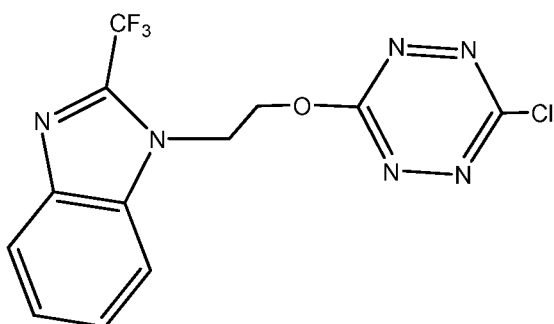


(NITZ),

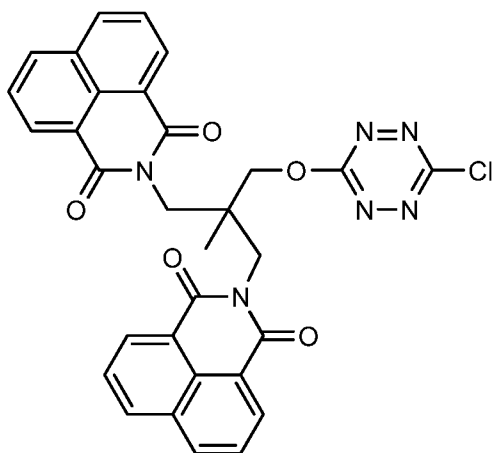


5

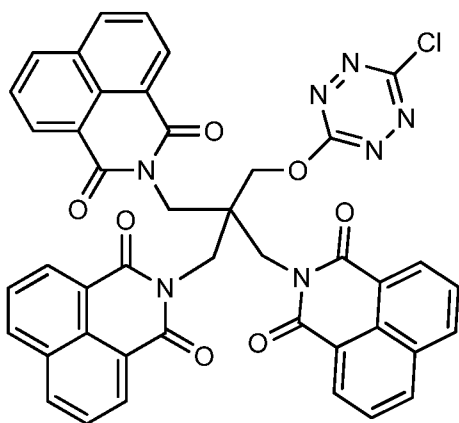
(Bu-NITZ)



(BITZ),



(2-NITZ) ; et

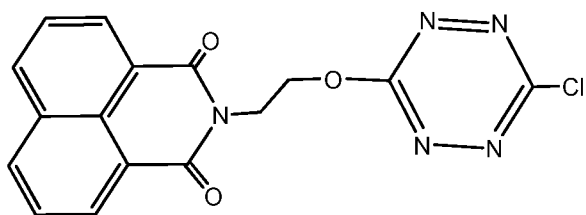


(3-NITZ) .

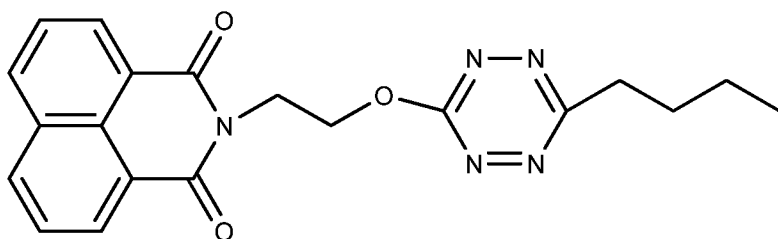
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend un solvant de
5 préférence un solvant non nucléophile choisi dans le groupe constitué des cétones, des sulfoxydes, des nitriles, des esters, des hétérocycles azotés, des éthers, des solvants chlorés, et de leurs mélanges.

10 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le polymère est choisi dans le groupe comprenant un polycarbonate, un polystyrène, un polyéthylène, un polyéthylène téréphtalate, un polyacrylate, un polyméthacrylate, un poly(chlorure de vinyle), un
15 polyamide, un polyaramide, et leurs mélanges.

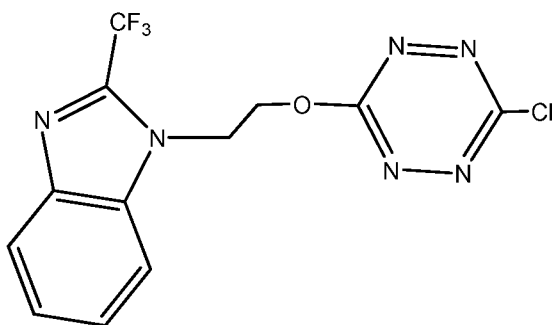
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend un polycarbonate, un dérivé de tétrazine bichromophorique fluorescent de
20 formule



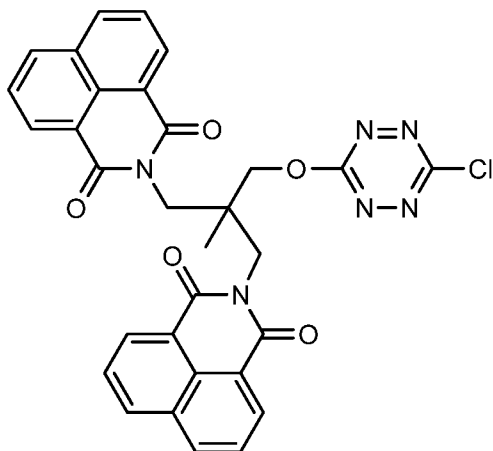
(NITZ) ,



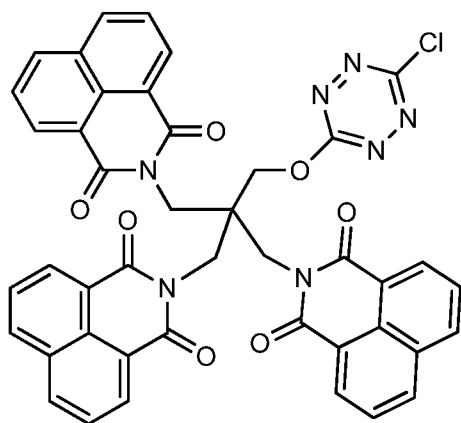
(Bu-NITZ)



(BITZ) ,



(2-NITZ) ou



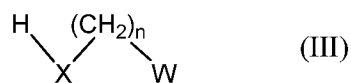
(3-NITZ)

et du dichlorométhane.

5 10. Dérivé de tétrazine bichromophorique fluorescent de formule (I) tel que mis en œuvre dans la composition de l'une quelconque des revendications 2 à 6.

11. Procédé de préparation d'un dérivé de tétrazine
10 bichromophorique fluorescent de formule (I) tel que mis en œuvre dans la composition de l'une des revendications 2 à 6 et tel que défini à la revendication 10, comprenant le couplage d'une chlorotétrazine de formule (II) avec un alcool ou un thiol de formule (III):

15
$$T-R^2 \quad (II)$$



dans lesquelles R^2 est un halogène et T, X, W et n sont tels que définis aux revendication 2 à 4.

12. Film, fil ou fibre polymère fluorescent, caractérisé par le fait qu'il comprend une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou un dérivé de tétrazine bichromophorique de formule (I) tel que
5 défini à la revendication 10.

13. Procédé de sécurisation de documents comprenant la formation d'un film, fil ou fibre polymère fluorescent tel que défini à la revendication 12.

10

14. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, d'un dérivé de tétrazine bichromophorique selon la revendication 10, ou d'un film, fil ou fibre selon la revendication 12, pour le marquage de
15 produits polymères, la sécurisation et l'authentification de tout produit, notamment de documents tels que des cartes, badges, etc., pour la réalisation d'élément de décoration, de produits manufacturés fluorescents, dans l'industrie des encres ou dans l'industrie graphique.

20

15. Procédé de traçage de matériau polymère comprenant la préparation d'une composition polymère telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 9, puis la mise en forme de cette composition polymère, de préférence sous
25 forme de films, de fils ou de fibres.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/050703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K11/02 C09K11/06 H05B33/14 B42D15/00 C08J5/18
C08L67/00 C08L69/00

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K H05B B42D C08J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 165 592 A (BERGER ERICH [AT] ET AL) 26 December 2000 (2000-12-26) column 4 - column 8 -----	1,12-15
X	US 5 658 494 A (BELL COLIN DAVID [GB] ET AL) 19 August 1997 (1997-08-19) columns 2,8 - column 9; example 17 -----	1,7,8, 12,14
X	E. CUELLAR, G. CASTRO: "Photochemical and nonphotochemical hole burning in dimethyl-s-tetrazine in a polyvinyl carbazole film", CHEMICAL PHYSICS, vol. 54, 1981, pages 217-225, XP002657293, page 217 - page 219; figures ----- -/-	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 July 2012

Date of mailing of the international search report

30/07/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Doslik, Natasa

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/050703

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	G. CLAVIER, P. AUDEBERT: "s-Tetrazines as building blocks for new functional molecules and molecular materials", CHEM. REV., vol. 110, 22 March 2010 (2010-03-22), pages 3299-3314, XP002657292, page 3301 - page 3302; figures; tables page 3309 - page 3312 -----	1-11
X	YUNA KIM ET.AL.: "Tetrazine-based electrofluorochromic windows: modulation of the fluorescence through applied potential", JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, vol. 632, 2009, pages 201-205, XP002657295, page 201 - page 205; figures -----	1-12
X	GONG Y H ET AL: "New tetrazines substituted by heteroatoms including the first tetrazine based cyclophane: Synthesis and electrochemical properties", JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY AND INTERFACIAL ELECTRO CHEMISTRY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 592, no. 2, 15 July 2006 (2006-07-15), pages 147-152, XP028017224, ISSN: 0022-0728, DOI: 10.1016/J.JELECHEM.2006.05.014 [retrieved on 2006-07-15] page 149 - page 151; figures -----	2-7,10
X	YONG-HUA GONG ET AL: "Preparation and physicochemical studies of new multiple rings s-tetrazines", NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, vol. 32, no. 7, 1 January 2008 (2008-01-01), page 1235, XP55033396, ISSN: 1144-0546, DOI: 10.1039/b717998g page 1235 - page 1237; figures -----	2-7,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/050703

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6165592	A	26-12-2000	AT 163159 T 15-02-1998
			AT 403967 B 27-07-1998
			AU 691475 B2 21-05-1998
			AU 5411894 A 08-06-1994
			CA 2149550 A1 26-05-1994
			DE 59308150 D1 19-03-1998
			DK 680411 T3 22-02-1999
			EP 0680411 A1 08-11-1995
			ES 2115081 T3 16-06-1998
			JP H08506772 A 23-07-1996
			US 6165592 A 26-12-2000
			WO 9411203 A1 26-05-1994

US 5658494	A	19-08-1997	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050703

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09K11/02 C09K11/06 H05B33/14 B42D15/00 C08J5/18 C08L67/00 C08L69/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09K H05B B42D C08J C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 165 592 A (BERGER ERICH [AT] ET AL) 26 décembre 2000 (2000-12-26) colonne 4 - colonne 8 -----	1,12-15
X	US 5 658 494 A (BELL COLIN DAVID [GB] ET AL) 19 août 1997 (1997-08-19) colonnes 2,8 - colonne 9; exemple 17 -----	1,7,8, 12,14
X	E. CUELLAR, G. CASTRO: "Photochemical and nonphotochemical hole burning in dimethyl-s-tetrazine in a polyvinyl carbazole film", CHEMICAL PHYSICS, vol. 54, 1981, pages 217-225, XP002657293, page 217 - page 219; figures ----- -/-	1-12
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 20 juillet 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 30/07/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Doslik, Natasa

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	G. CLAVIER, P. AUDEBERT: "s-Tetrazines as building blocks for new functional molecules and molecular materials", CHEM. REV., vol. 110, 22 mars 2010 (2010-03-22), pages 3299-3314, XP002657292, page 3301 - page 3302; figures; tableaux page 3309 - page 3312 -----	1-11
X	YUNA KIM ET.AL.: "Tetrazine-based electrofluorochromic windows: modulation of the fluorescence through applied potential", JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, vol. 632, 2009, pages 201-205, XP002657295, page 201 - page 205; figures -----	1-12
X	GONG Y H ET AL: "New tetrazines substituted by heteroatoms including the first tetrazine based cyclophane: Synthesis and electrochemical properties", JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY AND INTERFACIAL ELECTRO CHEMISTRY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 592, no. 2, 15 juillet 2006 (2006-07-15), pages 147-152, XP028017224, ISSN: 0022-0728, DOI: 10.1016/J.JELECHEM.2006.05.014 [extrait le 2006-07-15] page 149 - page 151; figures -----	2-7,10
X	YONG-HUA GONG ET AL: "Preparation and physicochemical studies of new multiple rings s-tetrazines", NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, vol. 32, no. 7, 1 janvier 2008 (2008-01-01), page 1235, XP55033396, ISSN: 1144-0546, DOI: 10.1039/b717998g page 1235 - page 1237; figures -----	2-7,10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050703

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6165592	A	26-12-2000	AT 163159 T 15-02-1998
			AT 403967 B 27-07-1998
			AU 691475 B2 21-05-1998
			AU 5411894 A 08-06-1994
			CA 2149550 A1 26-05-1994
			DE 59308150 D1 19-03-1998
			DK 680411 T3 22-02-1999
			EP 0680411 A1 08-11-1995
			ES 2115081 T3 16-06-1998
			JP H08506772 A 23-07-1996
			US 6165592 A 26-12-2000
			WO 9411203 A1 26-05-1994

US 5658494	A	19-08-1997	AUCUN
