

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 15.10.19.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.04.21 Bulletin 21/15.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : UNIVERSITE DE RENNES 1 (EPSCP) — FR,
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE RENNES établisse-
ment public national d'enseignement — FR, INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES APPLIQUEES DE RENNES (EPSCP) — FR, UNI-
VERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1 (EPSCP) — FR, ECOLE NOR-
MALE SUPERIEURE DE LYON (EPSCP) — FR et CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS - établissement public
national à caractère administratif — FR.

72 Inventeur(s) : RIGAUT Stéphane, NOREL Lucie, AL
SABEA Hassan, GALANGAU Olivier, MAURY Olivier et
RIOBE François.

73 Titulaire(s) : UNIVERSITE DE RENNES 1 (EPSCP), ECOLE
NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE RENNES établissement
public national d'enseignement, INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUEES DE RENNES (EPSCP), UNIVERSITE CLAUDE BER-
NARD LYON 1 (EPSCP), ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE LYON
(EPSCP), CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE -
CNRS - établissement public national à caractère administratif.

74 Mandataire(s) : PLASSERAUD IP.

54 Photo-Modulation Efficace de la Luminescence des Ions Lanthanide (III) dans le Visible ou le Proche Infrarouge.

57 Photo-Modulation Efficace de la Luminescence
des Ions Lanthanide (III) dans le Visible ou le Proche Infra-
rouge

L'invention concerne des complexes photochromiques
d'ions lanthanide (III) de formule chimique (I) et leur utiliza-
tion dans différents domaines d'application, en particulier
dans des systèmes de sécurité pour l'identification, l'au-
thentification, et/ou la protection contre l'imitation, la falsifi-
cation ou la contrefaçon d'un papier de sécurité, d'un
document de valeur, d'un bien commercial ou autre article.
L'invention concerne également des méthodes et des kits
pour la mise en œuvre de ces systèmes de sécurité.
(pas de figure)



Description

Titre de l'invention : Photo-Modulation Efficace de la Luminescence des Ions Lanthanide (III) dans le Visible ou le Proche Infrarouge

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne le domaine des complexes de terres rares et plus particulièrement des complexes de lanthanide. L'invention porte plus spécifiquement sur des complexes photochromiques d'ions lanthanide (III) qui trouvent application dans de nombreux domaines, notamment dans la lutte anti-contrefaçon.

Contexte de l'Invention

[0002] La contrefaçon de documents de valeur, de produits monétaires et de produits de marque est un problème épineux qui a de graves répercussions sur l'économie, la sécurité et la santé pour les gouvernements, les entreprises et les consommateurs du monde entier. On estime que la contrefaçon représente une économie souterraine de plusieurs milliards de dollars et que les produits contrefaits sont fabriqués à une plus grande échelle chaque année. "*Trends in Trade in Counterfeit and Pirated Goods*", le rapport 2019 de l'OCDE (l'Organisation de coopération et de développement économiques) et de l'Office de la Propriété Intellectuelle de l'Union Européenne estime à 509 milliards de dollars la valeur des contrefaçons importées dans le monde, sur la base des données de saisies douanières en 2016. Ces chiffres ne comprennent pas les produits contrefaits et les produits piratés distribués *via* Internet. Le commerce des produits contrefaits, qui porte atteinte aux marques de commerce et aux droits d'auteur, génère des profits pour les organisations criminelles organisées aux dépens des entreprises et des gouvernements. En outre, les articles contrefaits, tels que les fournitures médicales, les pièces automobiles, les jouets, les marques alimentaires et cosmétiques, les pièces industrielles des secteurs du transport aérien, de l'aérospatiale et de la défense, ainsi que les appareils électriques comportent divers risques pour la santé et/ou la sécurité. La contrefaçon est un crime de plus en plus évolué technologiquement et appelle, en conséquence, des solutions de haute technologie pour prévenir et dissuader les actes de contrefaçon.

[0003] Au cours des dernières décennies, une grande variété de technologies de sécurité ont été développées, notamment les filigranes, les hologrammes, l'identification par radio-fréquence (RFID), les systèmes optiques, etc. (Yoon *et al.*, J. Mater. Chem. C., 2013, 1: 2388-2403; Kumar *et al.*, Nanoscale, 2016, 8: 14297-14340). Cependant, ces méthodes sont relativement bien connues des faussaires. Une grande attention a été portée au développement de matériaux colorimétriques ou fluorimétriques pour une lutte anti-contrefaçon et un cryptage avancés. Les systèmes luminescents, qui peuvent

être facilement observés par irradiation, apparaissent comme des outils attrayants pour les étiquettes de sécurité, les marqueurs d'identification et les systèmes de codes à barres (d'Aleo *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, 256(15-16): 1604-1620; Moore *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42(4): 542-552; Elisseva *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39(1): 189-227; Armelao *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, 254(5-6): 487-505). L'idée derrière ces applications est que les étiquettes luminescentes sont invisibles (ou à peine visibles) à l'œil nu et ne sont révélées que par illumination. Par exemple, les billets en euros portent des pigments cachés contenant de l'euporium (III), qui émettent une couleur rouge-orangée caractéristique lors de l'excitation UV. Cependant, les systèmes conventionnels de lutte anti-contrefaçon et de cryptage basés sur les matériaux colorimétriques ou fluorimétriques sont limités par le chevauchement spectral et les interférences de fond et peuvent également être facilement identifiés par les contrefacteurs et les décodeurs.

[0004] Dans ce contexte, les molécules fonctionnelles présentent des avantages significatifs, tels que la densité et la complexité des informations permettant un cryptage plus avancé. Ceci peut être réalisé en activant/désactivant la couleur/fluorescence dans une réponse stimulus monomode. Une approche pratique repose sur une commutation réversible de fluorescence avec des dérivés de fluorophores le plus souvent associés à des unités photochromiques (Raymo *et al.*, *PCCP*, 2013, 15: 14840-14850; Irie *et al.*, *Chem. Rev.*, 2014, 114: 12174-12277; Klajn *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43: 148-184; Zhang *et al.*, *Advanced Optical Materials*, 2018, 6: 1701278) *via* un transfert d'énergie par résonance intramoléculaire (FRET) ou un mécanisme de transfert d'électrons (Fukaminato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 4987-4990; Cheng *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135: 10190-10193). De tels systèmes ont déjà été intégrés dans divers supports de sécurité anti-contrefaçon.

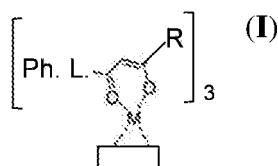
[0005] Les présents inventeurs ont précédemment décrit un système organométallique à activité rédox comprenant un ion ytterbium (III), le système pouvant activer/désactiver la luminescence de Yb (III) par voie électrochimique (Norel *et al.*, *Organometallics*, 2014, 33(18): 4824-4835). Plus récemment, ils ont mis au point un système contenant une unité originale de diéthiényléthène (DTE) photochromique, le système pouvant être efficacement transformé d'une forme incolore et non-conjuguée en une forme conjuguée colorée par irradiation UV, puis rétabli à la forme initiale par irradiation dans le visible (He *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2016, 55: 12635-12643). Bien que ce système soit extrêmement intéressant d'un point de vue fondamental du fait de son association multifonctionnelle et de la première observation d'une commutation optique de luminescence NIR pure, son application potentielle dans la vie réelle reste limitée en raison de l'instabilité à long terme de l'assemblage inorganique et de la faible luminescence produite, qui n'est détectable qu'à l'aide d'appareils puissants.

[0006] Bien que des efforts visant à développer des technologies de pointe pour combattre la contrefaçon et la falsification aient donné des résultats positifs, le besoin de matériaux de sécurité améliorés continue à augmenter.

Résumé de l'invention

[0007] Les présents inventeurs ont développé des complexes combinant trois unités d'une entité photochromique de diéthiényléthène (DTE) et un ion lanthanide (III) par l'intermédiaire d'une entité β -dicétonate. Ces complexes sont utiles en tant que systèmes anti-contrefaçon efficaces et performants car ils affichent une double méthode de cryptage optique: (1) un code coloré qui peut être induit et effacé sous irradiation UV et irradiation visible, respectivement, le code coloré étant dû à la coloration/décoloration des entités photochromiques et (2) dans le même temps, la disparition progressive et la restauration progressive de la luminescence de l'ion lanthanide. Ce système est applicable aussi bien avec des ions lanthanide (III) émettant dans le domaine visible (comme par exemple l'ion europium, Eu^{3+}) qu'avec des ions lanthanide (III) émettant dans le domaine du proche infrarouge (comme par exemple l'ion ytterbium, Yb^{3+}) – c'est-à-dire aussi bien dans le cas d'émissions visibles à l'œil nu que dans le cas d'émissions invisibles à l'œil nu. A la connaissance des présents inventeurs, ce système est le tout premier à permettre une modulation reproductible efficace de la luminescence dans le proche infrarouge pur. Il a également été démontré que le système est tout aussi efficace lorsqu'il est intégré dans un polymère (PDMS).

[0008] En conséquence, la présente invention concerne un complexe photochromique de lanthanide de formule chimique (I) suivante:



où : M est un ion lanthanide (III),

Ph.L. est un ligand photochromique;

 est un agent chelateur bidenté; et

R est un groupement chimique (voir ci-dessous).

[0009] Dans certains modes de réalisation, l'ion lanthanide (III) est choisi dans le groupe constitué de: Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , et Yb^{3+} .

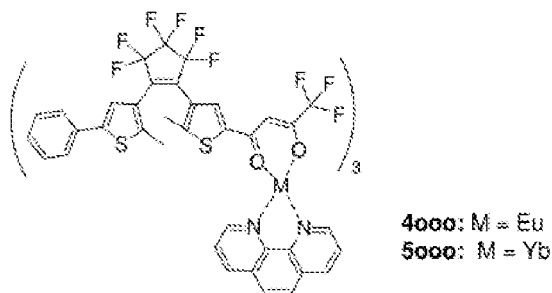
[0010] Dans certains modes de réalisation, le groupement chimique R est choisi dans le groupe constitué de: un atome d'hydrogène (H), un groupe $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, où n est un nombre entier entre 1 et 14, bornes comprises; un groupe $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, où n est un nombre entier entre 1 et 14 bornes comprises; un groupe C_6H_5 , un groupe C_6F_5 , un naphthyle, un anthracényle, un 2-anthracényle, un 9-anthracényle, un 1-phénanthrényle, un 2-phénanthrényle, un 3-phénanthrényle, un 4-phénanthrényle, un 9-phénanthrényle, un

thiophényle, et un furanyle.

[0011] Dans certains modes de réalisation, l'agent chelateur bidenté est sélectionné dans le groupe constitué de la 1,10-phénanthroline, la 2,2'-bipyridine, la 2,2'-biquinoline, la 2-(2-pyridyl)benzimidazole, la 2-(1H-imidazole-2-yl)pyridine et leurs dérivés.

[0012] Dans certains modes de réalisation, l'entité photochromique est une entité photochromique de type P ou une entité photochromique de type T. Par exemple, l'entité photochromique est sélectionnée dans le groupe constitué par: les diaryléthènes, notamment les dithiényléthènes, les spiropyranes, les spiro-oxazines, les fulgides, les fulgimides, les stilbènes, les composés aromatiques azo notamment les azobenzènes, les aminoazobenzènes, et les pseudo-stilbènes, les quinones polycycliques, les benzopyranes, les naphthopyranes, les spirodihydroindolizines, les permidinespirocyclohexadiénones, les viologènes, les triarylméthanés, et les anils.

[0013] En particulier, la présente invention concerne un complexe photochromique de lanthanide choisi parmi le complexe **4000** et le complexe **5000** ayant la formule chimique suivante:



[0014] La présente invention concerne également une combinaison comprenant un complexe photochromique selon l'invention et au moins un autre composé luminescent.

[0015] Dans certains modes de réalisation, l'au moins un autre composé luminescent est au moins un complexe photochromique de lanthanide selon l'invention, les complexes photochromiques de lanthanide de formule chimique (**I**) qui composent la combinaison étant tous différents les uns des autres.

[0016] Dans d'autres modes de réalisation, l'au moins un autre composé luminescent est sélectionné dans le groupe consistant en: les composés organiques luminescents et les composés inorganiques luminescents, et leurs combinaisons.

[0017] La présente invention concerne aussi l'utilisation d'un complexe photochromique selon l'invention ou d'une combinaison selon l'invention, en tant que composé de sécurité pour une application de sécurité, d'identification, d'authentification, et/ou de protection contre l'imitation, la falsification ou la contrefaçon d'un papier de sécurité, d'un document de valeur, d'un bien commercial ou d'un autre objet.

[0018] La présente invention concerne également une composition de sécurité comprenant

un complexe photochromique selon l'invention ou une combinaison selon l'invention, et un véhicule.

- [0019] Dans certains modes de réalisation, la composition de sécurité est une encre de sécurité ou une composition de revêtement de sécurité.
- [0020] Dans d'autres modes de réalisation, le véhicule est un substrat sélectionné dans le groupe constitué des polymères, des plastiques, des matériaux composites, des métaux, des alliages, des matériaux métallisés, des fibres textiles, du cuir, des cartons et autres matériaux d'emballage, du verre, de la céramique, du bois, de la pierre, du papier et de leurs combinaisons.
- [0021] La présente invention concerne aussi un élément de sécurité comprenant un complexe photochromique selon l'invention ou une combinaison selon l'invention ou une composition de sécurité selon l'invention.
- [0022] Dans certains modes de réalisation, l'élément de sécurité est sélectionné dans le groupe constitué par: les fils de sécurité, les films de sécurité, les fibres de sécurité, les bandes, bandeaux ou rubans de sécurité, les feuilles de sécurité, les papiers de sécurité, les planchettes de sécurité, les patches de sécurité, les étiquettes de sécurité, les transferts de sécurité, les stratifiés de sécurité et les inserts de sécurité.
- [0023] La présente invention concerne enfin un kit comprenant une combinaison selon l'invention, caractérisé en ce que la combinaison est fournie dans un seul récipient ou aliquotée dans plusieurs récipients ou caractérisé en ce que les composants de la combinaison sont fournis dans des récipients séparés.
- [0024] Une description plus détaillée de certains modes de réalisation préférés de l'invention est fournie ci-dessous.

Brève description des dessins

Fig. 1

- [0025] [fig.1] Formules chimiques de deux complexes selon l'invention avant irradiation à 350 nm (4ooo et 5ooo forme ouverte des unités DTE) et après irradiation à 350 nm (4ccc et 5ccc – forme fermée des unités DTE). L'irradiation dans le visible ($\lambda = 650$ nm) des formes fermées redonnent les formes ouvertes.

Fig. 2

- [0026] [fig.2] Schéma des synthèses des complexes 4ooo et 5ooo.

Fig. 3

- [0027] [fig.3]
- [0028] Variations des spectres d'absorption (A) du complexe **4ooo** et (B) du complexe **5ooo** (chacun dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2) à une concentration d'environ 10^{-5} M) sous irradiation UV ($\lambda = 350$ nm). Les spectres initiaux ont été récupérés après irradiation à $\lambda = 650$ nm, qui entraîne une décoloration des solutions.

Fig. 4

- [0029] [fig.4] (A) Forme initiale incolore du complexe 5000 (état ouvert des unités de DTE) et forme bleue de l'état formée (équilibre photostationnaire) dans du dichlorométhane. (B) Variations des absorptions du complexe 5000 à 350 nm (partie supérieure du graphique) et à 625 nm (partie inférieure du graphique) sous irradiation cyclique UV ($\lambda = 350$ nm)/visible ($\lambda = 650$ nm).

Fig. 5

- [0030] [fig.5] (A) Variations de l'émission du complexe 4000 pendant l'irradiation UV ($\lambda = 350$ nm) dans le dichlorométhane à une concentration d'environ 10⁻⁵ M. Le spectre initial a été récupéré après irradiation dans le visible ($\lambda = 650$ nm) et une décoloration concomitante de la solution. (B) Diminution de l'émission du complexe 4000 à 610 nm dans les mêmes conditions que pour (A). Trois décolorations successives sont reportées.

Fig. 6

- [0031] [fig.6] Spectre d'émission du complexe 5000 dans le dichlorométhane capturé à l'aide d'une caméra CCD ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm).

Fig. 7

- [0032] [fig.7] (A) Diminution de l'émission du complexe 5000 à 1000 nm pendant une irradiation UV ($\lambda = 350$ nm) dans le dichlorométhane (trait noir). Les deuxième, troisième et quatrième cycles sont respectivement présentés par des cercles gris, des triangles gris clair et des carrés noirs. Le spectre initial a été récupéré après irradiation dans le visible ($\lambda = 650$ nm). (B) Spectre d'émission obtenu avec une caméra CCD avec un temps d'intégration de 5 secondes ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm). Les premier (ligne noire), deuxième à sixième (lignes grises) et 38ème spectres (correspondant à l'état photostationnaire avec environ 92% des ligands DTE sous forme fermée) sont représentés.

Fig. 8

- [0033] [fig.8] (A) Photographies montrant la transparence des films initiaux et la coloration lors de la fermeture à l'état stationnaire ($\lambda = 350$ nm). (B) Evolution du spectre d'absorption de 4000 (en haut à gauche) et 5000 (en haut à droite) dans un polymère PDMS (0,2% en poids) lors de l'irradiation UV à un état stationnaire ($\lambda = 350$ nm). Les tests de fatiguabilité ont été effectués sur 50 (en bas à gauche) et 20 (en bas à droite) cycles d'ouverture et de fermeture en vérifiant l'absorption dans les plages UV et visible).

Fig. 9

- [0034] [fig.9] (A) Photographies du complexe 4000 dans des films PDMS (0,2% en poids) sous forme initiale ouverte (à gauche) et sous forme fermée (à droite) obtenues à l'aide d'une caméra sous excitation UV. (B) Diminution des émissions obtenues en utilisant

$\lambda_{ex} = 350$ et (C) diminution spécifique à 1000 nm avec 10 cycles. La réouverture a été effectuée avec une lampe à halogène avec un filtre passe-haut à 455 nm pendant 3 minutes.

Fig. 10

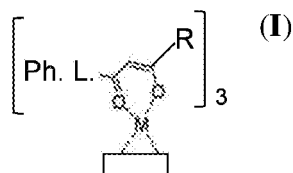
[0035] [fig.10] (A) Diminution de l'émission du complexe 5000 dans des films de PDMS (0,2% en poids) enregistrée à l'aide d'une caméra CCD avec un temps d'intégration de 5 secondes ($\lambda_{ex} = 350$ nm), et (B) mesurée à 1000 nm à l'aide d'une caméra avec 0.2 seconde de temps d'intégration lors d'une excitation à $\lambda_{ex} = 378$ nm. La réouverture a été effectuée avec une lampe halogène et un filtre passe-haut à 455 nm pendant 3 minutes.

Description des modes de réalisation

[0036] Comme mentionné ci-dessus, la présente invention propose une nouvelle famille de complexes photochromiques d'ions lanthanide (III) pouvant trouver application dans une variété de domaines, en particulier dans le domaine de la lutte anti-contrefaçon.

[0037] I - Complexes de Lanthanides

[0038] Un complexe de lanthanide selon la présente invention a la formule chimique (I) et consiste en un ion de lanthanide (III) complexé à un agent chelateur bidenté et à trois motifs de β -dicétonate, chacun des motifs de β -dicétonate étant lié de manière covalente à une entité photochromique.



où : M est un ion lanthanide (III),

Ph.L. est un ligand photochromique;

 est un agent chelateur bidenté; et

R est un groupement chimique (voir ci-dessous).

[0039] Les termes “ **complexe** ” et “ **complexe de coordination** ” sont utilisés ici de manière interchangeable. Ils font référence à une association chimique entre un atome ou un ion central (ici: l’ion lanthanide (III)) – appelé le centre de coordination – et au moins une partie organique appelée ligand ou agent complexant. Dans un complexe, le centre de coordination et le ligand sont reliés par des liaisons électrostatiques faibles plutôt que par des liaisons covalentes.

[0040] A . Les Ions Lanthanide (III)

[0041] Le terme “ **lanthanide** ” est utilisé ici pour désigner l’un quelconque des métaux de la 6^{ème} période ayant des numéros atomiques allant de 57 à 71, du lanthane au lutétium. Ces éléments, ainsi que des éléments chimiquement similaires tels que le scandium et l’yttrium, sont collectivement appelés éléments de terres rares. Les lanthanides,

souvent représentés par le symbole Ln, comprennent plus spécifiquement: le lanthane (La), le cérium (Ce), le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le prométhium (Pm), le samarium (Sm), l'euporium (Eu), le gadolinium (Gd), le terbium (Tb), le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Tm), l'ytterbium (Yb), et le lutétium (Lu).

- [0042] Les termes “ *ion lanthanide (III)* ”, “ *ion Ln (III)* ”, “ *ion Ln^{III}* ” et “ *Ln³⁺* ” sont utilisés ici de manière interchangeable. Ils désignent la forme trivalente d'un lanthanide, qui est l'état d'oxydation le plus stable des lanthanides. Les ions Ln³⁺ ont la configuration électronique suivante: 4fⁿ5s²5p⁶, où n varie de 0 à 14. La couche interne 4f partiellement remplie est responsable des propriétés optiques caractéristiques des lanthanides, comme la luminescence à longue durée de vie et les raies d'absorption et d'émission très étroites. La luminescence est l'une des caractéristiques remarquables des ions lanthanide trivalents. En effet, à l'exception de La³⁺ et Lu³⁺, tous les autres ions lanthanide trivalents présentent une luminescence omniprésente.
- [0043] Par conséquent, l'ion lanthanide (III) présent dans un complexe photochromique de formule chimique (I) peut être choisi dans le groupe constitué de: Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Er³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, et Yb³⁺.
- [0044] Dans la conception d'un complexe de lanthanide selon la présente invention, le choix de l'ion lanthanide (III) dépendra généralement des propriétés de luminescence souhaitées, et plus spécifiquement de la plage spectrale d'émission souhaitée. Ainsi, un ion lanthanide (III) peut être choisi pour sa luminescence dans l'ultraviolet (UV), dans le visible ou dans l'infrarouge (IR), en particulier dans le proche infrarouge (NIR). Dans le contexte de la présente invention, le rayonnement UV doit être compris comme s'étendant de 200 nm à 400 nm, le rayonnement visible de 400 nm à 700 nm et le rayonnement IR comme ayant une longueur d'onde supérieure à 700 nm et généralement comprise entre 700 nm et 1 mm. Le rayonnement NIR doit être compris comme s'étendant de 700 nm à 2500 nm (2.5 μm).
- [0045] Les spectres d'émission des lanthanides trivalents sont connus dans l'art (Bünzli, Chem. Rev., 2010, 110: 2729). En raison de la protection efficace des électrons 4f, les niveaux d'énergie 4f des ions Ln³⁺ ne sont que légèrement affectés par l'environnement chimique. Par conséquent, les spectres d'absorption et d'émission des ions Ln³⁺ conservent plus ou moins leur caractère atomique, quel que soit le ligand organique.
- [0046] Plus de la moitié des ions lanthanide trivalents présentent une luminescence NIR avec les longueurs d'onde d'émission supérieures à 700 nm: Nd³⁺, Yb³⁺ et Er³⁺, qui sont les ions lanthanide (III) les plus étudiés et Pr³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺ et Tm³⁺, qui ont été beaucoup moins explorés. Plusieurs des ions lanthanide (III) sont caractérisés à la fois par des émissions visibles et des émissions NIR, notamment Pr³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺ et Er³⁺. Ainsi, lorsque l'on souhaite une luminescence dans le proche infrarouge, l'ion

lanthanide (III) présent dans un complexe selon l'invention peut être choisi dans le groupe constitué par Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} et Tm^{3+} .

[0047] Dans certains modes de réalisation, l'ion lanthanide (III) présent dans un complexe de formule chimique (I) présente uniquement une luminescence de longueur d'onde supérieure à 700 nm et est sélectionné dans le groupe constitué par: Nd^{3+} et Yb^{3+} . L'émission NIR de Nd^{3+} a lieu dans trois régions spectrales distinctes: 0.87-0.92 μm , 1.06-1.09 μm et 1.32-1.39 μm ; et Yb^{3+} possède une seule bande d'émission à 0.96-1.03 μm .

[0048] Dans d'autres modes de réalisation, l'ion lanthanide (III) présent dans un complexe selon l'invention émet à la fois dans le NIR et dans le visible et est sélectionné dans le groupe constitué de Pr^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} et Er^{3+} . Pr^{3+} possède deux bandes principales d'émission dans le NIR à 1.01-1.04 μm et 1,44 μm . Sm^{3+} a trois bandes NIR à 0.88 μm , 1.02-1.04 μm et 1.16-1.17 μm . Dy^{3+} possède des bandes dans le NIR à 0,93 μm , 1,0 μm , 1,15 μm , 1,33 μm , 1,50 μm , et 1,70 μm . Pour Tm^{3+} , trois bandes d'émission principales apparaissent à 1,40-1,51 μm , 1,75-1,90 μm et 2,33 μm . Ho^{3+} a quatre bandes principales d'émission NIR à 0.98-0.99 μm , 1.16-1.19 μm , 1.48-1.51 μm et 1.63-1.68 μm , distinctes de deux autres bandes NIR à faible énergie à 1.98-2.10 μm et 2.39-2.45 μm . Er^{3+} possède deux bandes d'émission NIR à 1.54-1.60 μm , environ 1.7 μm et environ 2.7 μm .

[0049] Lorsque l'on souhaite une luminescence dans le domaine du visible, l'ion lanthanide (III) présent dans un complexe selon la présente invention peut être choisi dans le groupe constitué de Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} et Tm^{3+} . Eu^{3+} excité électriquement produit une émission rouge ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$), Tb^{3+} une émission verte ($\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$), Sm^{3+} une émission orange ($\lambda_{\text{em}} = 590 \text{ nm}$), et Dy^{3+} une émission à 580 nm. Pr^{3+} excité électriquement produit une émission rouge ($\lambda_{\text{em}} = 600\text{-}650 \text{ nm}$), Tm^{3+} une émission bleue ($\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$), et Ho^{3+} une émission rouge ($\lambda_{\text{em}} = 650 \text{ nm}$).

[0050] ***B. Chelation de Ln^{3+} – Motif β - dicétonate et Agent Chelatant N,N-Bidenté***

[0051] Les transitions f - f étant interdites, les ions Ln^{3+} non liés ont des coefficients d'absorption molaire remarquablement bas, ce qui rend difficile leur photoexcitation directe. Cela peut être surmonté en utilisant le transfert d'énergie de chromophores organiques ou organométalliques (effet d'antenne) aux ions lanthanide. Dans ce contexte, les β -dicétonates sont particulièrement importantes car elles peuvent efficacement absorber la lumière ultraviolet (UV) et transférer l'énergie absorbée vers les ions Ln^{3+} centraux de manière efficace et appropriée. En outre, le remplacement des molécules de solvant coordonnées autour du Ln^{3+} central par un ligand auxiliaire approprié évite les effets de désexcitation non-radiative dus à la présence d'oscillateurs à haute fréquence.

[0052] Ainsi, dans un complexe selon la présente invention, l'ion lanthanide (III) est

complexé, par chélation, à trois motifs β -dicétonate et à un agent chélateur bidenté jouant le rôle de ligand auxiliaire. La “**chélation**” se produit lorsqu’un ion métallique est combiné à une molécule contenant deux groupes donneurs d’électrons ou plus, de sorte qu’au moins une structure cyclique est formée. Les molécules contenant les groupes donneurs d’électrons sont appelées agents chélateurs ou ligands. L’ion métallique est généralement lié à des bases de Lewis fortes comme les atomes d’azote (N), d’oxygène (O) ou de soufre (S). Les ligands possédant deux sites donneurs sont appelés bidentés, ceux ayant trois sites donneurs, tridentés, etc.

[0053] **1. Motif β - dicétonate** . Les termes “**motif β -dicétone**” et “**motif β - dicétonate**” sont utilisés ici de manière interchangeable. Ils font référence à une entité anionique 1,3-dicétonate contenant deux groupes cétones (1,3-propanedione déprotonée et dérivés), qui est couramment utilisée pour la synthèse de composés hétérocycliques et qui est connue pour former des complexes avec de nombreux ions de métaux de transition *via* une réaction où les deux atomes d’oxygène se lient au métal pour former un cycle chélate à six chaînons. Plus spécifiquement, dans le contexte de la présente invention, un motif β -dicétonate est capable de chélater un ion lanthanide (III) pour donner un complexe ternaire lanthanide β -dicétonate.

[0054] Dans un motif β -dicétonate présent dans un complexe photochromique de formule chimique (I) de la présente invention, le premier atome de carbone est lié de manière covalente au ligand photochromique (voir ci-dessous) et le troisième atome de carbone est lié de manière covalente à un groupe chimique R.

[0055] Dans la formule (I), le groupe chimique R peut être n’importe quel groupe chimique n’affectant pas les propriétés complexantes du motif β -dicétonate vis-à-vis d’un ion lanthanide (III) et ne perturbant pas le transfert d’énergie vers le Ln^{3+} central. Il a été rapporté que l’introduction de substituants larges ou fluorés dans les β -dicétonates améliorerait considérablement la luminescence des lanthanides, en particulier dans le cas d’une émission NIR, en supprimant les processus non-radiatifs dus aux vibrations O-H, N-H et C-H à proximité des centres Ln^{3+} .

[0056] Ainsi, dans certains modes de réalisation, R peut être l’un quelconque parmi: un atome d’hydrogène (H), $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, où n est un nombre entier entre 1 et 14 (bornes incluses), en particulier n=1 (CH_3), n=2 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), ou n=3 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, où n est un nombre entier entre 1 et 14 (bornes incluses), en particulier n=1 (CF_3), n=2 ($-\text{CF}_2-\text{CF}_3$), ou n=3 ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$); C_6H_5 (phényle), C_6F_5 (phényle entièrement fluoré), naphthyle, anthracényle, 2-anthracényle, 9-anthracényle, 1-phénanthrényle, 2-phénanthrényle, 3-phénanthrényle, 4-phénanthrényle, 9-phénanthrényle, thiophényle, et furanyle.

[0057] Dans certains modes de réalisation préférés, R est un substituant fluoré choisi dans le groupe constitué de $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, où n est un nombre entier de 1 à 14 (bornes incluses), en

particulier $n=1$ (CF_3), $n=2$ ($-\text{CF}_2-\text{CF}_3$), $n=3$ ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$), et C_6F_5 (phényle entièrement fluoré). Dans un mode de réalisation préféré, R est CF_3 .

[0058] **2. Agent Chélatant Bidenté.** Tel qu'utilisé ici, le terme “ **entité chélatante N,N-bidentée** ” désigne un agent chélateur contenant deux atomes d'azote donneurs. Des exemples d'agents chélateurs bidentés appropriés pour la mise en oeuvre de la présente invention comprennent, mais ne sont pas limités à, la 1,10-phénanthroline, la 2,2'-bipyridine, la 2,2'-biquinoline, la 2-(2-pyridyl)benzimidazole, la 2-(1H-imidazole-2-yl)pyridine et leurs dérivés.

[0059] Des exemples de dérivés appropriés de la 1,10-phénanthroline comprennent, sans limitation, les composés suivants: 5-nitro-1,10-phénanthroline, 5-amino-1,10-phénanthroline, 4,7-diméthyl-phénanthroline, 4,7-diphényl-1,10-phénanthroline (ou bathophénanthroline), 5,6-dihydro-1,10-phénanthroline, 1,10-phénanthroline disulfonate, 2-phényl-imidazo[4,5-f]-1,10-phénanthroline, 2-(4'-dialkylaminophényl)imidazo[4,5-f]-1,10-phénanthroline, et 3-alkyl-2-(4'-dialkyl-aminophényl)imidazo[4,5-f]-1,10-phénanthroline.

[0060] Des exemples de dérivés appropriés de la 2,2'-bipyridine comprennent, sans limitation, la 3,3'-diméthyl-2,2'-bipyridine et la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine.

[0061] Des exemples de dérivés appropriés de la 2,2'-biquinoline comprennent, sans limitation, la 4,4'-diméthyl-2,2'-biquinoline, la 6,6'-diméthyl-2,2'-biquinoline, la 8,8'-diméthyl-2,2'-biquinoline, la 4,4'-diphényl-2,2'-biquinoline, la 6,6'-diphényl-2,2'-biquinoline, et la 8,8'-diphényl-2,2'-biquinoline.

[0062] Dans certains modes de réalisation préférés, l'agent chélateur N,N-bidenté est la 1,10-phénanthroline.

[0063] **C. Entité Photochromique**

[0064] Dans un complexe de formule chimique (I) selon la présente invention, chaque motif β -dicétonate est lié de manière covalente à une entité photochromique. Tel qu'utilisé ici, les termes “ **entité photochromique** ” et “ **motif photochromique** ” désignent une molécule pouvant se transformer de manière réversible entre deux états ou isomères, A et B, ayant des spectres d'absorption différents, la transformation étant induite dans un sens ou dans les deux sens par une absorption d'un rayonnement électromagnétique. Le changement spectral produit est généralement, mais pas nécessairement, un changement visible de couleurs. Les termes ‘switch-on’ et ‘switch off’ sont parfois utilisés pour désigner les deux directions de la réaction photochromique, et les molécules photochromiques sont alors appelées “ **photoswitches** ” ou “ **interrupteurs moléculaires** ”.

[0065] Ainsi, par exemple, dans le contexte de la présente invention, l'entité photochromique peut être incolore dans le premier état et colorée dans le deuxième état (par

exemple, bleu, rouge, vert, etc.). En variante, l'entité photochromique peut avoir une première couleur dans le premier état et une deuxième couleur dans le deuxième état, la première et la deuxième couleurs étant des couleurs différentes (par exemple bleu et rouge) ou des couleurs pouvant être distinguées, préférablement à l'oeil nu (par exemple rouge et rouge foncé).

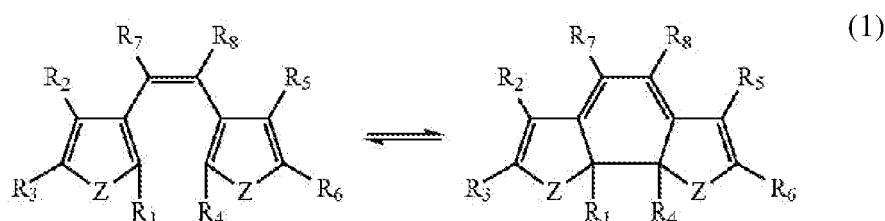
- [0066] Les systèmes photochromiques sont classés comme étant de 'type-P' ou de 'type-T'. Dans un “ **système photochromique de type-P** ”, les deux isomères sont thermodynamiquement stables et la transformation est effectuée dans les deux sens par irradiation lumineuse. Ainsi, par exemple, un système de type-P peut changer de couleur lorsqu'il est irradié avec une plage de longueurs d'onde spécifique, puis peut rester dans cet état après suppression du stimulus. Ce n'est que lorsqu'il est soumis à une lumière d'un ensemble de longueurs d'onde approprié qu'il revient à sa couleur d'origine. Dans un “ **système photochromique de type-T** ”, la lumière pilote le changement dans une seule direction. Un système photochromique de type-T revient généralement à son état d'origine, par une réaction de retour thermique lorsqu'il n'est plus exposé à la source lumineuse.
- [0067] Dans le contexte de la présente invention, l'entité photochromique peut être un agent photochromique de type-P ou un agent photochromique de type-T.
- [0068] Préférablement, l'entité photochromique présente une résistance élevée à la fatigue. En effet, il est souhaitable qu'un matériau photochromique puisse subir la transformation entre les deux états (ou cycle de “coloration/décoloration”) un grand nombre de fois, de sorte que les capacités photochromiques d'un document ou d'un article contenant le complexe de lanthanide ne soient pas rapidement perdues. Cependant, étant donné que, pour la plupart des composés photochromiques, le cycle de “coloration/décoloration” implique une conversion ou réaction chimique, une dégradation, par exemple par l'action de réactions secondaires indésirables, peut survenir au fil du temps. Plus le nombre de cycles de “coloration/décoloration” d'un composé photochromique est élevé, plus la résistance à la fatigue du composé est élevée. Le terme “ **composé photochromique à haute résistance à la fatigue** ” désigne un composé photochromique pouvant subir d'environ 10 à environ 10 000 000 cycles de “coloration/décoloration”, par exemple d'environ 20 à environ 1 000 000 cycles de “coloration/décoloration ou par exemple d'environ 30 à environ 500 000 cycles de “coloration/décoloration. Un “ **composé photochromique à faible résistance à la fatigue** ” désigne un composé photochromique qui ne présente aucune activité photochromique après moins de 10 expositions aux rayonnements, par exemple après 1 exposition aux rayonnements, ou après environ 3 expositions aux rayonnements ou après environ 5 expositions aux rayonnements.
- [0069] Le terme “ **environ** ”, tel qu'utilisé dans le présent document en relation avec une

quantité, inclut la valeur indiquée et a la signification dictée par le contexte (par exemple, il inclut au moins le degré d'erreur associé à la mesure de la quantité particulière). Lorsqu'il est utilisé avec une valeur spécifique, il doit être considéré comme révélant également cette valeur. Par exemple, l'expression "environ 2" comprend également la valeur 2, et la plage "d'environ 2 à environ 4" décrit également la plage "de 2 à 4". Dans certaines situations, le terme "environ", tel qu'utilisé ici en référence à un nombre, comprend généralement des nombres qui se situent dans une fourchette de 10% dans l'une ou l'autre direction du nombre (supérieur ou inférieur au nombre), sauf dans le cas où ce nombre dépasse 100% d'une valeur possible.

- [0070] Tout composé photochromique qui présente une résistance suffisante à la fatigue pour l'utilisation prévue du complexe de lanthanide convient à une utilisation dans le contexte de la présente invention.
- [0071] Plusieurs variétés de molécules photochromiques ont été conçues et synthétisées. La transformation réversible entre les deux états A et B de ces molécules photochromiques peut s'effectuer par un processus d'isomérisation cis/trans, d'isomérisation de valence, de cycloaddition, de tautomérisation, ou autre. Selon le type de processus chimique impliqué, les molécules photochromiques peuvent généralement être divisées en plusieurs classes (Bouas-laurent *et al.*, Pure Appl. Chem., 2011, 73: 639-665):
- [0072] (1) Les molécules photochromiques qui subissent des réactions péricycliques, comme les spiropyranes, les spiro-oxazines, les fulgides, les fulgimides, et les diaryléthènes, ou une cycloaddition comme certains composés aromatiques;
- [0073] (2) Les molécules photochromiques qui subissent une isomérisation cis/trans, tels que les composés aromatiques azoïques et les stilbènes;
- [0074] (3) Les molécules qui subissent un transfert intramoléculaire d'hydrogène ou d'un autre groupement chimique, tels que les anils et les quinones polycycliques;
- [0075] (4) Les molécules photochromiques qui subissent un clivage photo-induit d'une liaison, tels que les triarylméthanes et le perchlorotoluène; et
- [0076] (5) Les molécules photochromiques qui subissent des transferts électroniques (redox) tels que les viologènes.
- [0077] L'entité photochromique présente dans un complexe de lanthanide de formule chimique (I) peut être choisie parmi l'une quelconque de ces différentes classes.
- [0078] Ainsi, par exemple, l'entité photochromique peut être sélectionnée dans le groupe consistant en les diaryléthènes (notamment les dithiényléthènes), les spiropyranes, les spiro-oxazines, les stilbènes, les composés aromatiques azo (notamment les azobenzènes, les aminoazobenzènes et les pseudo-stilbènes), les benzopyranes, les naphthopyranes, les spirodihydroindolizines, les quinones polycycliques, les permidines-pirocyclo-hexadiénones, les viologènes, les fulgides, les fulgimides, les triarylméthanes, et les anils.

[0079] **1. Les Diaryléthènes.** Dans certains modes de réalisation préférés, l'entité photochromique présente dans un complexe de lanthanide de formule chimique (I) est un diaryléthène. Les diaryléthènes ont été introduits pour la première fois par Irie (Irie, Chem. Rev., 2000, 100: 1685–1716; Irie *et al.*, Chem. Rev., 2014, 114: 12174-12277) et ont depuis suscité un intérêt considérable, en raison de leur stabilité thermodynamique élevée. Ils fonctionnent par l'intermédiaire d'une réaction électrocyclique 6- π , dont l'analogue thermique est impossible à cause d'un empêchement stérique. Les diaryléthènes sont connus pour leur résistance à la fatigue.

[0080] Ainsi, dans certains modes de réalisation préférés, l'entité photochromique présente dans un complexe de lanthanide selon l'invention a la formule chimique suivante (1) et subit la cyclisation réversible suivante:

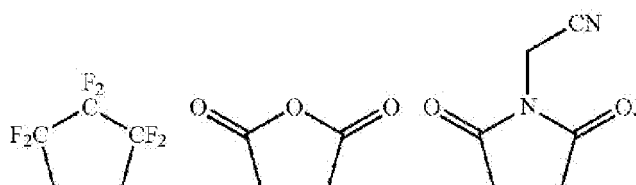


[0081] dans laquelle Z est indépendamment O, S ou NR; et

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ et R₈ sont indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, aryle, arylalkyle, hétéroaryle, nitro, sulfo, cyano, halogène, amine, hydroxyle, alcoxy, aryloxy, alkylthio, alkylsulfo, arylthio, arylsulfo, aldéhyde, cétone, ester, amide, acide carboxylique, acide sulfonique, alkyle substitué, aryle substitué, arylalkyle substitué, hétéroaryle substitué, alcoxy substitué, aryloxy substitué, alkylthio substitué, alkylsulfo substitué, arylthio substitué ou arylsulfo substitué, et dans laquelle deux groupes R adjacents peuvent être joints pour former un cycle.

[0082] Par exemple, R₂ et R₃ peuvent former un cycle phényle, et/ou R₅ et R₆ peuvent former un cycle phényle.

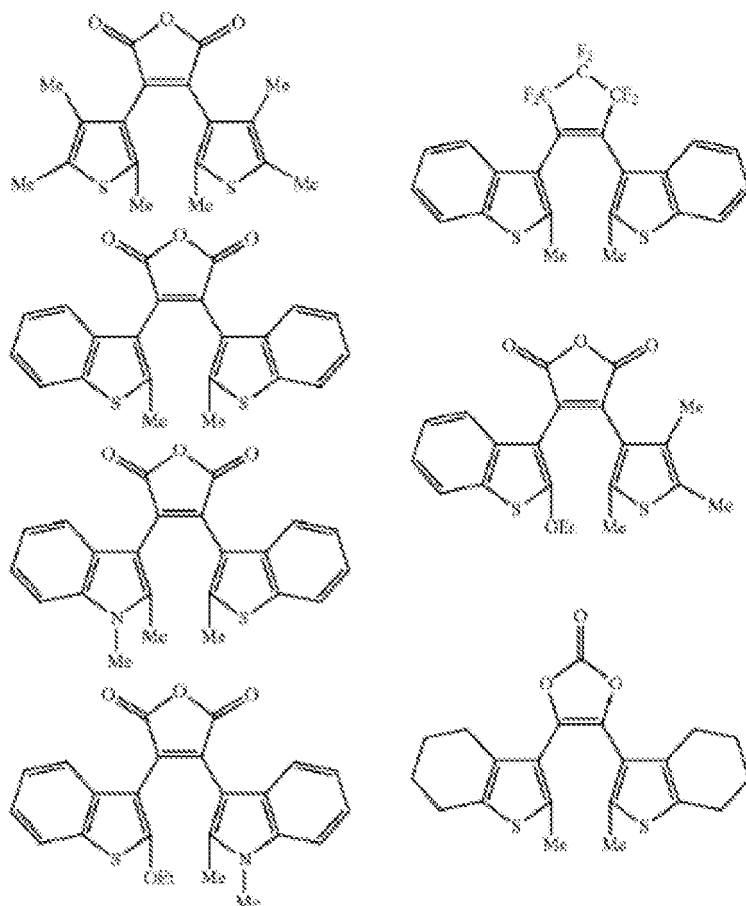
[0083] Dans certains modes de réalisation préférés, R₇ et R₈ forment un cycle. Par exemple R₇ et R₈ peuvent former l'un des cycles suivants:



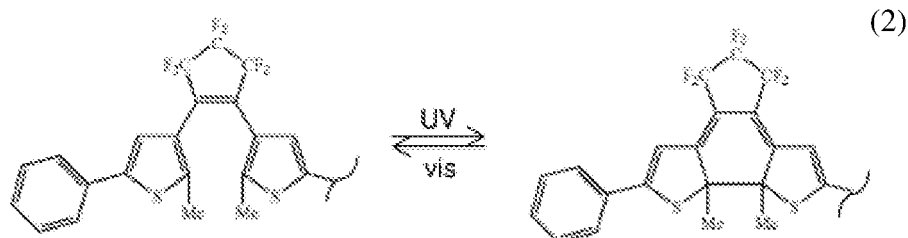
[0084] Dans certains modes de réalisation particuliers, R₁ et R₄ sont indépendamment un groupe alkyle, alcoxy ou aryle.

[0085] Dans certains modes de réalisation préférés, l'entité photochromique est un dithiénylène ou DTE, c'est-à-dire un dérivé thiophène de diaryléthène. Certains exemples spécifiques de dithiénylène incluent, sans limitation, le

1,2-bis-(2,4-diméthyl-thiophén-3-yl)per-fluorocyclopentène; le
 1,2-bis-(3,5-diméthyl-thiophén-3-yl)perfluoro-cyclopentène; le
 1,2-bis-(2,4-diphénylthiophén-3-yl)perfluorocyclopentène, etc. D'autres composés de
 dithiényléthène appropriés à l'utilisation dans le contexte de la présente invention
 incluent ceux décrits ci-dessous:



[0086] Dans certains modes de réalisation, l'entité photochromique est un dithiényléthène
 ayant la formule chimique suivante (2) ou l'un de ses dérivés, qui subit une cyclisation
 réversible d'un état incolore à un état coloré:



[0087] Ce composé bascule entre un état incolore, lors d'une exposition à la lumière visible
 telle que la lumière du soleil ou la lumière ambiante (lumière incandescente), et un état
 bleu foncé, lors d'une exposition à un rayonnement UV. Le cycle fermé, c'est-à-dire la
 forme colorée de ce composé, est, comme les autres diaryéthènes, thermiquement
 stable dans l'obscurité, ce qui signifie qu'un document imprimé peut conserver l'état

coloré pendant une très longue période à l'abri de l'exposition à la lumière visible.

[0088] **2. Les Spiropyranes et les Spirooxazines .** L'entité photochromique d'un complexe de lanthanide de formule chimique (**I**) peut être un spiropyrane ou une spirooxazine, qui sont des composés photochromiques de type T. Les photochromes de cette classe sont thermodynamiquement instables sous une forme et reviennent à la forme stable dans l'obscurité à moins d'être refroidis à basse température. Leur durée de vie peut également être affectée par l'exposition aux rayons UV.

[0089] Littéralement, le terme spiro désigne une molécule bicyclique dont les deux cycles ont en commun un atome de carbone quaternaire. La réaction photochrome est une coupure hétérolytique de la liaison covalente entre le carbone spiro et l'atome d'oxygène (spiropyrane) ou l'atome d'azote (spiro-oxazine) adjacent, induisant l'ouverture du cycle: il en résulte la formation de l'isomère zwitterionique, qui a une absorption caractéristique dans le visible alors que la forme spiro est généralement incolore. La réaction inverse peut être thermo- ou photo-induite (photochromisme de type T). Historiquement, les spiropyranes ont été peu à peu remplacés par les spirooxazines, qui montrent une meilleure stabilité.

[0090] Des exemples spécifiques de spiropyranes incluent, sans limitation, les spiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indolines], les spiroindolinonaphthopyranes, les spiro[2H-1-benzo-pyran-2,2' benzothiazolines], les spiropyranopyranes, les aza-spiroindolinopyranes, les spiro[2H-1-benzopyran-2,2'(benzoxazolines)], les spiro(quinolinopyranes), et les spiro(pyridinopyranes).

[0091] Des exemples spécifiques de spirooxazines incluent les spiro[indoline-2,3'-[3H]-naphtho[2,1-b]-1,4-oxazines] et les spiro[2H-1,4-benzoxazine-2,2'-indolines]. Des exemples spécifiques incluent, sans limitation, la 1,-dihydro-1,3,3-triméthylspiro[2H-indole-2,3'-[3H]naphth[2,1-b)-[1,4]oxazine], la 1,3-dihydro-1,3,3-triméthyl-5-nitrospiro-[2H-indole-2,3'-[3H]naphth[2,1-b)-[1,4]oxazine], la 1,3-dihydro-1,3,3-triméthyl-5,6'-dinitrospiro[2H-indole-2,3'-[3H]naphth[2,1-b)-[1,4]oxazine], la 1,3-dihydro-1,3,3-triméthyl-5-méthoxy,5'-méthoxy-spiro[2H-indole-2,3'-[3H]naphth[2,1-b)-[1,4]oxazine], et la 1,3-dihydro-1-éthyl-3,3-diméthyl-5'-nitrospiro[2H-indole-2,3'-[3H]naphth[2,1-b)-[1,4]oxazine].

[0092] **3. Les Fulgides et Fulgimides .** Comme pour les spiropyranes et composés apparentés, le photochromisme dans les fulgides et les fulgimides est basé sur une réaction de cyclisation. Plus spécifiquement, une conversion entre les liaisons π et σ conduit à une électrocyclisation, et la principale différence avec les spiropyranes est

que la forme ouverte est incolore et la forme cyclisée est l'espèce colorée. Les premiers fulgides développés étaient des composés photochromiques de type T. Mais au cours des années 1980, l'introduction d'hétérocycles tels que des groupes aryle (par exemple, les furylfulgides et les indolinofulgides) a permis la stabilisation thermique de la forme fermée et des composés photochromiques de type P ont été obtenus. Ainsi, dans certains modes de réalisation, l'entité photochromique présente dans un complexe de lanthanide de formule (I) est un fulgide ou un fulgimide.

- [0093] Des exemples spécifiques de fulgides ou fulgimides incluent, sans limitation, les composés suivants: 1-(p-méthoxyphényl)-éthylidène(isopropylidène) anhydride succinique; 2-[1-2,5-diméthyl-3-furyl]-2-méthylpropylidène-3-isopropylidène anhydride succinique; et (1,2-diméthyl-4-isopropul-5-phényl)-3-pyrryléthylidène(isopropylidène) anhydride succinique.
- [0094] **4. Les Stilbènes.** Les stilbènes subissent une isomérisation de la double liaison C=C sous irradiation UV. Le changement de couleur entre les deux formes n'est généralement pas très prononcé en raison d'une faible différence de conjugaison entre les deux états. Généralement, la forme cis est incolore ou faiblement colorée et la forme trans est colorée. Ainsi, dans certains modes de réalisation, l'entité photochromique présente dans un complexe de lanthanide de formule chimique (I) est choisie dans la classe des stilbènes.
- [0095] Des exemples spécifiques de stilbènes incluent, sans limitation, les composés suivants: stilbène (non-conjugué), 3-méthylstilbène, 4-méthoxystilbène, 3-méthoxy-stilbène, 4-aminostilbène, 4-fluorostilbène, 3-fluorostilbène, 4-chlorostilbène, 3-chloro-stilbène, 4-bromostilbène, 3-bromostilbène, 4-iodostilbène, 3-iodostilbène, 4-cyano-stilbène, 3-cyanostilbène, 4-acétylstilbène, 4-benzylstilbène, 4-phénacylstilbène, 4-nitro-stilbène, 3-nitrostilbène, 3-nitro-3'-méthoxystilbène, 3-nitro-4-diméthylaminostilbène, 4,4'-dinitrostilbène, 4-nitro-4'-méthoxystilbène, 4-nitro-3'-méthoxystilbène, 4-nitro-4'-aminostilbène, 4-nitro-4'-diméthylaminostilbène, 2,2',4,4',6,6'-hexaméthylstilbène, α -méthylstilbène, α,α' -diméthylstilbène, α,α' -difluorostilbène, et α,α' -dichlorostilbène, 2,4,6-triméthylstilbène.
- [0096] **5. Les Composés Aromatiques Azo .** Dans certains modes de réalisation, l'entité photochromique est choisie dans la classe des composés aromatiques azo (ou azoïques), qui subissent une isomérisation de la double liaison -N=N-.
- [0097] Dans certains modes de réalisation préférés, l'entité photochromique est choisie dans la classe des azobenzènes. Les longueurs d'onde auxquelles l'isomérisation des azobenzènes se produit dépendent de la structure particulière de chaque molécule azoïque. Celles-ci sont généralement regroupées en trois classes: les molécules de type

azobenzène, les aminoazobenzènes, et les pseudo-stilbènes. Ces composés azo sont jaune, orange et rouge, respectivement en raison de différences subtiles dans leurs spectres d'absorption. Les composés azobenzènes non-substitués présentent une absorption de type $n-\pi^*$ de faible intensité dans le domaine visible et une absorption de type $\pi-\pi^*$ d'intensité beaucoup plus élevée dans l'ultraviolet. Les composés azo qui sont substitués en ortho ou en para par des groupes donneurs d'électrons (tels que les groupements amino) sont classés en tant qu'aminazobenzènes et tendent à avoir des bandes $n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$ étroitement espacées dans le visible. La classe des pseudo-stilbènes est caractérisée par la substitution des positions 4 et 4' des deux cycles azoïques par des groupes donneurs d'électrons et attracteurs d'électrons (c'est-à-dire que les deux extrémités opposées des systèmes aromatiques sont fonctionnalisées). La présence d'une configuration 'push-pull' conduit à une distribution électronique fortement asymétrique, qui modifie de nombreuses propriétés optiques. En particulier, il déplace les spectres d'absorption des isomères trans et cis, de sorte qu'ils se chevauchent efficacement. Ainsi, pour ces composés, une seule longueur d'onde de lumière dans la région visible induit à la fois l'isomérisation directe et inverse. Sous illumination, ces molécules effectuent un cycle entre deux états isomériques.

[0098] La photo-isomérisation de l'azobenzène est extrêmement rapide et se produit à des échelles de temps de l'ordre de la picoseconde. Le taux de relaxation thermique varie considérablement en fonction du composé: généralement, en heures pour les molécules de type azobenzène, en minutes pour les aminoazobenzènes et en secondes pour les pseudo-stilbènes.

[0099] Des exemples spécifiques de composés aromatiques azoïques incluent les composés suivants: azobenzène, 2-méthoxyazobenzène, 2-hydroxy-azobenzène, 4-bromoazo-benzène, 4-carbométhoxy azobenzène, 4-acétyl-azobenzène, 4-carboxyazobenzène, 4-cyanoazobenzène, 4-éthoxy-azobenzène, 4-diméthylaminoazobenzène, 4-amino-azobenzène, 4-triméthylammonium azobenzène (avec tout anion approprié accompagnant le cation ammonium; 4-diméthyl-amino-4'-phénylazobenzène, 4-diméthylamino-4'-hydroxylazobenzène, 4,4'-bis-(diméthylamino)azobenzène, 4-diméthylamino-4'-[13-(p-aminophényl)-éthyl]-azo-benzène, 2,6-diméthyl-4-hydroxylazobenzène, 2,2',4',6,6'-pentaméthyl-4-hydroxylazo-benzène, 2,2',4',6'-tétrachloro-4-hydroxylazobenzène, 3-sulfonate-4-hydroxyazo-benzène, 4,4-dichloroazobenzène, 4-méthoxy-3'-sulfonate-azobenzène, 2,2'-azopyridine, 2-phénylazopyridine, 6,6'-azoquinoline, 1-phényl-azonaphthalène, 1,1-azonaphthalène, 1-phénylazo-4-naphthole, 1-phénylazo-4-méthoxynaphthalène, 3-méthylazobenzène, 3-nitroazobenzène, 3-méthoxy-azobenzène, 3-hydroxyazobenzène, 4-iodoazobenzène, 4-méthylazobenzène, 4-acétylazobenzène, 4-méthoxyazobenzène, 4-nitroazobenzène,

4-acétamidoazobenzène, 4-diméthylamino-4'-p-aminophénylazobenzène, 4-diméthylamino-4'-acétamidophénylazobenzène, 4-diméthyl-amino-4'-p-amino-benzyl-azobenzène, 4-hydroxyazobenzène, 2-méthyl-4-hydroxyl-azobenzène, 4-hydroxyl-4'-méthylazobenzène, 2,6-diméthyl-2',4',6'-trichloro-4-hydroxyl-azobenzène, 4-hydroxyl-4'chloro-azobenzène, 2,2'-diméthoxy-azobenzène, 3,3'-dinitroazobenzène, 3,3'-diméthylazobenzène, 4,4'-diméthylazo-benzène, et 4,4'-diméthoxyazobenzène.

- [0100] **6. Les Quinones Photochromiques.** Les quinones photochromiques sont une classe de composés organiques photochromiques qui, comparés à d'autres composés, ne sont que récemment connus pour leurs propriétés photochromiques. Ces propriétés ont été découvertes lors de la synthèse et de l'étude des dérivés d'anthraquinone. Il s'est avéré que les dérivés d'anthraquinone ayant un groupe aryloxy en péri-position par rapport au groupe carbonyle changent de couleur de façon réversible en présence d'une irradiation UV. Depuis, de nombreuses quinones photochromiques ont été développées, comme des dérivés de naphthoquinone, des anthraquinones substituées, des naphthacènequinones, des pentacènequinones, et des phthaloylpyrènes.
- [0101] Des exemples spécifiques de quinones photochromiques incluent, sans limitation, 1-phénoxy-2,4-dioxy-anthraquinone; 6-phénoxy-5,12-naphthacène-quinone; 6-phénoxy-5,12-pentacène-quinone; et 1,3-dichloro-6-phénoxy-7,12-phthaloylpyrène.
- [0102] **7. Les Chromènes .** Dans certains modes de réalisation, l'entité photochromique présente dans un complexe de lanthanide de formule chimique (I) est sélectionnée dans la classe des chromènes (benzopyranes et naphthopyranes). Les formes colorées des chromènes absorbent dans la gamme 400-500 nm.
- [0103] Des exemples spécifiques de chromènes incluent, sans limitation, les composés suivants: 3,3-diphényl-3H-naphtho[2,1-b]pyranne; 2-méthyl-7,7-diphényl-7H-pyrano-[2,3-g]-benzo-thyazole; et 2,2'-spiroadamantyldène-2H-naphtho-[1,2-b]pyranne.
- [0104] **8. Autres Entités Photochromiques.** Dans certains modes de réalisation, l'entité photochromique est une bisimidazole, par exemple choisie parmi les exemples spécifiques suivants: 2,2',4,4',5,5'-hexaphényl bisimidazole, 2,2',4,4',5,5'-hexa-p-tolyl bisimidazole, 2,2',4,4',5,5'-hexa-p-chlorophenyl bisimidazole, 2,2',di-p-chlorophenyl-4,4',5,5'-tetraphenyl bisimidazole, et 2,2',di-p-anisyl-4,4',5,5'-tetraphenyl bisimidazole.
- [0105] Dans d'autres modes de réalisation, l'entité photochromique présente dans un complexe de lanthanide de formule chimique (I) est sélectionnée dans la classe des spirodihydroindolizines et des systèmes apparentés comme les tétrahydro- et hexahydroindolizine. Des exemples spécifiques de spirodihydroindolizines appropriées incluent, sans limitation, les 4,5-dicarbométhoxy-3H-pyrazole-(3-spiro-9)-fluorène;

- 1'H-2',3'-6-tricarbométhoxy-spiro-(fluorine-9-1'-pyrrolo-[1,2-b]-pyridazine]; et 1'H-2',3'-dicyano-7-méthoxycarbonyl-spiro-[fluorine-9,1'-pyrrolo-[1,2-b]-pyridine.
- [0106] Dans encore d'autres modes de réalisation, l'entité photochromique présente dans un complexe de lanthanide de formule (I) est sélectionnée dans la classe des permidine-spirocyclohexadiénones. Des exemples spécifiques de permidinespirocyclohexadiénones incluent, sans limitation, les composés suivants: 2,3-dihydro-2-spiro-4'-(2',6'-di-ter-butylcyclohexadièn-2',5'-one) périmidine; 1-méthyl-2,3-dihydro-2-spiro-4'-(2',6'-di-tert-butylcyclohexadièn-2',5'-one)-périmidine; 2,3-dihydro-2-spiro-4'-[(4H)-2'-tert-butyl-naphthalèn-1'-one]-périmidine; et 5,7,9-triméthyl-2,3-dihydro-2-spiro-4'-(2',6'-di-tert-butylcyclohexadièn-2',5'-one)-pyrido-[4,3,2,d,e] quinazoline.
- [0107] Dans encore d'autres modes de réalisation, l'entité photochromique présente dans un complexe de lanthanide de formule (I) est sélectionnée dans la classe des viologènes (des dérivés de la 4,4'-bipyridine) qui varient fortement de couleur (du blanc au bleu très foncé) de manière réversible. Des exemples spécifiques de viologènes incluent, sans limitation, les composés suivants: dichlorure de N,N'-diméthyl-4,4'-bipyridinium; dibromure de N,N'-diéthyl-4,4'-bipyridinium; et dichlorure de N-phényl, N'-phényl-4,4-bipyridinium.
- [0108] Dans encore d'autres modes de réalisation, l'entité photochromique présente dans un complexe de lanthanide de formule (I) est sélectionnée dans la classe des viologènes (des dérivés de la 4,4'-bipyridine) qui varient fortement de couleur (du blanc au bleu très foncé) de manière réversible. Des exemples spécifiques de viologènes incluent, sans limitation, les composés suivants: dichlorure de N,N'-diméthyl-4,4'-bipyridinium; dibromure de N,N'-diéthyl-4,4'-bipyridinium; et dichlorure de N-phényl, N'-phényl-4,4-bipyridinium.
- [0109] Dans encore d'autres modes de réalisation, l'entité photochromique présente dans un complexe de lanthanide de formule chimique (I) est sélectionnée dans la classe des triarylméthanés ou dans la classe des anils (photochromes de type T).
- [0110] Dans les formules chimiques ci-dessus, le terme “*alkyle*” désigne un radical entièrement composé d'atomes de carbone et d'atomes d'hydrogène. Les radicaux alkyle peuvent être saturés ou insaturés. Le radical alkyle peut être linéaire, ramifié ou cyclique. Le radical alkyle peut être univalent ou divalent, c'est-à-dire qu'il peut se lier à un ou deux atomes non-hydrogène différents. Des exemples de radicaux alkyle comprennent les radicaux méthyle, éthyle, vinyle, allyle et propynyle.
- [0111] Le terme “*alcanyle*” est utilisé ici pour désigner des radicaux alkyle saturés, c'est-à-dire C_nH_{2n+1} . Les radicaux alcanyle peuvent comprendre de 1 à environ 50 atomes de carbone, par exemple de 1 à environ 30 atomes de carbone, d'environ 1 à environ 25 atomes de carbone, d'environ 1 à environ 15 atomes de carbone ou

d'environ 1 à environ 15 atomes de carbone.

- [0112] Le terme “**aryle**” désigne un radical aromatique composé entièrement d'atomes de carbone et d'atomes d'hydrogène. Lorsqu'un groupe aryle est décrit en relation avec une plage numérique d'atomes de carbone, cela ne doit pas être interprété comme incluant des radicaux aromatiques substitués. Par exemple, l'expression ‘aryle contenant 6 à 10 atomes de carbone’ ne doit pas être interprétée comme incluant les radicaux aromatiques substitués. Par exemple, l'expression ‘aryle contenant de 6 à 10 atomes de carbone’ doit être interprétée comme désignant un groupe phényle (6 atomes de carbone) ou un groupe naphthyle (10 atomes de carbone) uniquement, et ne doit pas être interprétée comme incluant un groupe méthylphényle (7 atomes de carbone). Le radical aryle peut être univalent ou divalent. Les radicaux ayles peuvent contenir entre environ 5 et environ 30 atomes de carbone, par exemple d'environ 5 à environ 20 atomes de carbone.
- [0113] Le terme “**arylalkyle**” désigne un radical aryle qui est situé à une extrémité d'un radical alkyle. Un exemple de radical arylalkyle est le benzyle ($-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$). Les radicaux arylalkyle peuvent contenir un total d'environ 6 à environ 40 atomes de carbone, par exemple d'environ 6 à environ 30 atomes de carbone.
- [0114] Le terme “**hétéroaryle**” désigne un radical aromatique composé d'atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène, et d'un ou de plusieurs hétéroatomes. Les atomes de carbone et les hétéroatomes sont présents dans un noyau cyclique ou dans le squelette du radical. Les hétéroatomes sont choisis parmi O, S et N. Des exemples de radicaux hétéroaryle comprennent les radicaux thiényle et pyridyle. Il faut noter ici que les groupes hétéroaryle ne sont pas un sous-ensemble de groupes aryle. Les radicaux hétéroaryle peuvent contenir entre environ 5 et environ 30 atomes de carbone, par exemple d'environ 5 à environ 20 atomes de carbone. Des exemples de groupes hétéroaryle comprennent, sans limitation, les pyridyle, indolyle, indazolyle, quinoxalinyne, quinolinyne, isoquinolinyne, benzothiényne, benzofuranyne, furanyne, pyrrolyne, thiazolyle, benzothiazolyle, oxazolyle, isoxazolyle, triazolyle, tetrazolyle, pyrazolyle, imidazolyle, thiényne, etc.
- [0115] Le terme “**nitro**” désigne le radical $-\text{NO}_2$.
- [0116] Le terme “**sulfo**” désigne le radical $-\text{SO}_4^-$.
- [0117] Le terme “**cyano**” désigne le radical $-\text{CN}$.
- [0118] Le terme “**halogène**” désigne le fluore, le chlore, le brome, et l'iode.
- [0119] Le terme “**amine**” désigne le radical $-\text{NR}_2$, où chaque R est indépendamment un atome d'hydrogène ou un alkyle.
- [0120] Le terme “**alcoxy**” désigne un radical alkyle qui est lié à un atome d'oxygène (par exemple, $-\text{OR}$). Les radicaux alcoxy peuvent contenir de 1 à environ 50 atomes de carbone, par exemple de 1 à environ 30 atomes de carbone. Les groupes alcoxy com-

prennent, par exemples, les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, 2-butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, tert-butoxy, pentoxy, hexoxy, etc.

- [0121] Le terme “**aryloxy**” désigne un radical aryle qui est lié à un atome d’oxygène. Un exemple de radical aryloxy est un phénoxy ($-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$).
- [0122] Le terme “**alkylthio**” désigne un radical alkyle qui est lié à un atome de soufre (par exemple $-\text{SR}$). Les radicaux alkylthio peuvent contenir de 1 à environ 50 atomes de carbone, par exemple de 1 à environ 30 atomes de carbone.
- [0123] Le terme “**alkylsulfo**” désigne un radical alkyle qui est attaché à un groupe sulfate (c’est-à-dire $\text{R}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-$). Les radicaux alkylsulfo peuvent avoir un total d’environ 1 à environ 50 atomes de carbone, par exemple d’environ 1 à environ 30 atomes de carbone.
- [0124] Le terme “**arylthio**” désigne un radical aryle qui est attaché à un atome de soufre (c’est-à-dire $-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$). Les radicaux arylthio peuvent contenir un total d’environ 5 à environ 30 atomes de carbone, par exemple d’environ 5 à environ 20 atomes de carbone.
- [0125] Le terme “**arylsulfo**” désigne un radical aryle qui est attaché à un groupe sulfate (c’est-à-dire $\text{Ar}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-$). Les radicaux arylsulfo peuvent contenir d’environ 5 à environ 30 atomes de carbone, par exemple d’environ 5 à environ 20 atomes de carbone.
- [0126] Le terme “**aldéhyde**” désigne un radical qui se termine par un groupe aldéhyde, par exemple $-\text{R}-\text{CHO}$ ou $-\text{CHO}$.
- [0127] Le terme “**cétone**” désigne un groupe carbonyle qui est situé entre deux radicaux et se lie à la molécule par l’un des radicaux, par exemple $\text{R}_1-\text{CO}-\text{R}_2$.
- [0128] Le terme “**ester**” désigne un radical de formule $-\text{R}_1-\text{COO}-\text{R}_2$ ou $-\text{R}_1-\text{OCO}-\text{R}_2$.
- [0129] Le terme “**amide**” désigne un radical de formule $-\text{R}_1-\text{CO}-\text{NR}_2\text{R}_3$ ou $\text{R}_2-\text{NR}_3-\text{CO}-\text{R}_1$.
- [0130] Le terme “**acide carboxylique**” désigne un radical qui se termine par un groupe carboxyle, par exemple $-\text{COOH}$ ou $-\text{R}-\text{COOM}$, où M est un cation approprié, tel que l’hydrogène, le sodium ou le potassium.
- [0131] Le terme “**acide sulfonique**” désigne un radical qui se termine par un groupe acide sulfonique, par exemple $-\text{SO}_3\text{H}$ ou $-\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$.
- [0132] Le terme “**substitué**” désigne au moins un atome d’hydrogène du radical nommé, qui est substitué (ou remplacé) par un autre groupe fonctionnel. Un radical alkyle peut être substitué par des groupes nitro, sulfo, cyano, halogène, amine, hydroxyle, aldéhyde, cétone, ester, amide, acide carboxylique ou acide sulfonique. Les radicaux aryle, arylalkyle, hétéroaryle, alcoxy, aryloxy, alkylthio, alkylsulfo, arylthio, et arylsulfo peuvent être substitués par des radicaux alkyle, nitro, sulfo, cyano, halogène, amine, hydroxyle, alcoxy, aryloxy, alkylthio, alkylthio, alkylsulfo, arylthio, arylesulfo, cétone, ester, amide, acide carboxylique ou acide sulfonique. Un exemple de groupe

alkyle substitué est un groupe perhalogénoalkyle, dans lequel un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans un groupe alkyle sont remplacés par des atomes d'halogène. Des exemples de groupes aryle substitués incluent les groupes méthylphényle et méthoxyphényle. Des exemples de groupes hétéroaryle substitués comprennent le 3-méthylthiényl.

[0133] ***D. Complexes de Lanthanides Spécifiques***

[0134] Un complexe de lanthanide de formule chimique (I) peut être conçu en utilisant toute combinaison d'un ion lanthanide (III), d'un motif β -dicétonate, d'un agent chélatant N,N-bidenté et d'une entité photochromique, tels que définis ci-dessus.

[0135] La présente invention concerne notamment deux complexes de lanthanide (III) conçus et synthétisés par les inventeurs. Ces complexes de lanthanides, appelés **4000**, qui est un complexe d'euprécium (III) et **5000**, qui est un complexe d'ytterbium (III), ont les formules présentées sur la Figure 1. Ils subissent une transformation d'un état ouvert incolore et non-conjugué en un état fermé conjugué bleu profond lors d'une irradiation UV (par exemple à $\lambda = 350$ nm) et reviennent à leur forme initiale lors d'une irradiation dans le visible (par exemple à $\lambda = 650$ nm).

[0136] ***E. Préparation d'un Complexe (I) de Lanthanide***

[0137] Un complexe photochromique de lanthanide de formule chimique (I) peut être préparé en utilisant n'importe quel procédé de synthèse chimique approprié. Des procédés pour synthétiser des complexes métalliques et plus spécifiquement des complexes de lanthanide (III) sont connus dans l'art (Bünzli, Chem. Rev., 2010, 110(5): 2729-2755; dos Santos *et al.*, Coord. Chem. Rev., 2008, 252(23-24): 2512-2527; Moore *et al.*, Acc. Chem. Res., 2009, 42(4): 542-552). L'homme du métier sait comment modifier, adapter et/ou optimiser de tels procédés pour préparer un complexe de formule chimique (I).

[0138] Un exemple d'un tel procédé de synthèse employé par les présents inventeurs pour synthétiser le complexe d' Eu^{3+} **4000** et le complexe d' Yb^{3+} **5000** est décrit ci-dessous dans la partie expérimentale. Ce procédé comprend trois étapes: une première étape dans laquelle la β -dicétonate est liée de manière covalente au dithiényléthène photochromique (DTE) pour obtenir un motif β -dicétonate-DTE; une deuxième étape où l'ion lanthanide (III) est complexé à trois équivalents du motif β -dicétonate-DTE pour obtenir un complexe bis-aqua; et une troisième étape où le complexe final est obtenu en coordonnant la 1,10-phénanthroline au complexe bis-aqua.

[0139] **II - Combinaisons de Complexes d'Ions Lanthanide (III) et Kits**

[0140] Un complexe de lanthanide (III) selon la présente invention peut être utilisé seul ou alternativement, il peut être utilisé en combinaison avec un ou plusieurs autres composés luminescents. En effet, une émission monochrome ne répond guère aux critères des applications anticontrefaçon multi-niveaux et haute fidélité. L'une des

stratégies les plus simples pour améliorer le niveau de sécurité consiste à élargir la gamme de couleurs d'émission. Par exemple, en mélangeant, dans des rapports appropriés, des composés émettant différentes couleurs, une couleur d'émission arbitraire peut être obtenue en fonction des pourcentages des composés.

[0141] En conséquence, la présente invention concerne une combinaison comprenant un complexe photochromique de lanthanide de formule (I) et au moins un autre composé luminescent. Tel qu'utilisé ici, le terme “ **composé luminescent** ” désigne une molécule ou une nanoparticule qui est capable d'émettre spontanément un rayonnement lorsqu'elle est excitée électroniquement ou vibrationnellement. Lors d'une irradiation (par exemple, une irradiation UV), le complexe de lanthanide de formule (I) et l'autre composé luminescent peuvent produire une luminescence à des longueurs d'onde d'émission distinctes. Alternativement, l'émission du complexe de lanthanide (III) selon l'invention et l'émission de d'autre composé luminescent nécessitent des irradiations de longueurs d'onde différentes.

[0142] Une combinaison selon la présente invention peut comprendre un complexe de lanthanide de formule (I) et un autre composé luminescent. Alternativement, une combinaison selon la présente invention peut comprendre un complexe de lanthanide de formule (I) et deux ou plus de deux (par exemple trois, quatre ou plus) autres composés luminescents.

[0143] Le complexe de lanthanide de formule chimique (I) et le ou les composés luminescent(s) peuvent être présents dans n'importe quel rapport ou ratio dans la combinaison. Par exemple, lorsqu'une combinaison consiste en un complexe de lanthanide de formule (I) et un autre composé luminescent, le rapport ou ratio peut varier d'environ 1:99 à environ 99:1, par exemple environ 5:95, environ 10:90, environ 15:85, environ 20:80, environ 25:75, environ 30:70, environ 35:65, environ 40:60, environ 45:55, environ 50:50, environ 55:45, environ 60:40, environ 65:35, environ 70:30, environ 75:25, environ 80:20, environ 85:15, environ 90:10 et environ 95:5 (en poids:poids ou mol:mol). De même, lorsqu'une combinaison selon la présente invention consiste en un complexe de lanthanide de formule (I), un premier composé luminescent et un deuxième composé luminescent, le rapport ou ratio peut varier d'environ 1:1:98, à environ 1:98:1 à environ 98:1:1 (en poids:poids ou mol:mol). L'homme du métier saura sélectionner un rapport permettant d'optimiser la signature luminescente de la combinaison.

[0144] Dans certains modes de réalisation, le composé luminescent d'une combinaison selon la présente invention est un autre complexe photochromique de lanthanide de formule (I). Ainsi, dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, on utilisera au moins deux complexes de lanthanide de formule (I) qui ne diffèrent l'un de l'autre que par l'ion lanthanide (III). Par exemple, le premier complexe de formule (I) peut

contenir l'ion Yb^{3+} , qui présente une luminescence dans le NIR et le second complexe de formule (I), identique au premier complexe mais contenant, en lieu et place de Yb^{3+} , l'ion Eu^{3+} , qui produit une émission rouge. Ou encore, le premier complexe de formule (I) peut contenir Eu^{3+} , qui produit une émission rouge et le deuxième complexe de formule (I), identique au premier complexe peut contenir Tb^{3+} , qui produit une émission verte. Par conséquent, il est possible d'obtenir des codes de couleur très sophistiqués, c'est-à-dire des spectres d'émission, avec un mélange de molécules chimiques ayant des structures chimiques pratiquement identiques. L'un des avantages de cette approche est qu'elle ne nécessite pas la synthèse de plusieurs molécules chromophores ayant des structures chimiques différentes qui ne peuvent même pas être excitées à la même longueur d'onde. De plus, l'émission globale va évoluer avec le temps sous irradiation UV avec l'évolution de l'émission du composé photochrome, et peut être régénérée ensuite sous irradiation visible.

- [0145] Ainsi, la présente invention fournit un moyen facile de créer de nombreux codes optiques en raison du nombre de combinaisons possibles entre les ions lanthanide, les ligands photochromiques, et les agents chelateurs bidentés, les codes optiques étant également variables en fonction des quantités de chacun des complexes, de la longueur d'onde d'excitation et des intensités d'émission. Les intensités d'émission peuvent également être facilement ajustées par l'homme du métier, en tenant compte du rendement optique de luminescence de chaque complexe et de l'intensité des signaux qu'ils émettent.
- [0146] L'utilisation d'un mélange d'au moins deux complexes photochromiques de lanthanide ne différant que par la nature de l'ion lanthanide (III) est également avantageuse en ce que les complexes ont des durées de vie différentes à l'état excité. Le spectre d'émission de telles combinaisons varie dans le temps et il peut être suivi par spectrométrie résolue en temps. Cela offre un moyen supplémentaire de varier la production de codes optiques complexes qui sont très difficiles à reproduire, falsifier ou contrefaire et d'augmenter la diversité des codes optiques possibles.
- [0147] Dans les modes de réalisation où le composé luminescent présent dans une combinaison selon l'invention n'est pas un complexe de lanthanide de formule (I), le composé luminescent peut être un composé organique luminescent ou un composé inorganique luminescent.
- [0148] Des exemples de composés luminescents organiques sont connus dans l'art et comprennent, sans limitation, les composés aromatiques polycycliques, tels que ceux comprenant un noyau de pérylène diimide (connus sous le nom de bis-diimide de péri-dinaphthalène, périlène ou dibenz[de,kl]anthacène); les systèmes conjugués linéaires tels que les polyparaphénylène/arylène; des systèmes planaires à base de benzène tels que le rubrène, les colorants couraminiques; et les composés métalloorganiques

contenant de l'iridium (Ir), du bore (B), de l'aluminium (Al) ou du platine (Pt) (par exemple BODIY, c'est-à-dire le dipyrrométhène-bore; Alq3 c'est-à-dire le tris(8-hydroxyl-quinoline)aluminium), et d'autres métaux tels que Ru et Cu.

- [0149] Un composé luminescent inorganique peut être constitué de nanoparticules d'oxyde métallique dopées aux terres rares (par exemple, oxyde de zirconium, oxyde d'yttrium, oxyde de zinc, oxyde de cuivre, oxyde de lanthane, oxyde de gadolinium, oxyde de praséodyme, etc. et leurs combinaisons, qui sont dopés avec des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodymium, le néodyme, le samarium, l'euprimum, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulien, et leurs combinaisons); des nanoparticules métalliques (par exemple, de l'or, de l'argent, du platine, du palladium, de l'iridium, du rhénium, du mercure, du ruthénium, de l'osmium, du cuivre, du nickel et leurs combinaisons); des nanoparticules semi-conductrices, par exemple, les semi-conducteurs des groupes II-VI (tels que ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgTe, MgTe, etc.), des groupe III-V (tels que GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, AlAs, AlP, AlSb, AlS, etc.), du groupe IV (tels que Ge, Si et similaires), des groupes I-VIII (tels que CuCl, AgI et similaires), leurs alliages et leurs mélanges (par exemple mélanges ternaires ou quaternaires) et leurs combinaisons.
- [0150] D'autres exemples de composés luminescents inorganiques incluent, sans limitations, les points quantiques (quantum dots) de carbone (petites nanoparticules de carbone d'une taille inférieure à 10 nm avec une certaine forme de passivation de surface), et les luminophores (c'est-à-dire des composés de métaux de transition ou de terres rares, tels que l'aluminate de baryum et de magnésium dopé à l'euprimum ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ou BAM) ou d'autres éléments, comme par exemple BAM: Ce^{2+} ; YAG: Ce^{3+} ; (Sr,Ba) $\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$; LuAG: Ce^{3+}).
- [0151] Une combinaison selon la présente invention peut être sous la forme d'un mélange (c'est-à-dire une admixtion d'un complexe de lanthanide de formule (I) et d'au moins un autre composé luminescent), par exemple fourni dans un seul récipient (ou aliquoté dans plusieurs récipients). Alternativement, les composants d'une combinaison selon l'invention peuvent être fournis dans des récipients séparés – les différents composants étant destinés à être mélangés dans le rapport souhaité pour former un mélange luminescent approprié avant utilisation.
- [0152] En conséquence, la présente invention concerne également un kit comprenant au moins une combinaison décrite ci-dessus fournie dans un seul récipient ou aliquotée dans plusieurs récipients. La présente invention concerne également un kit comprenant les composants d'au moins une combinaison décrite ci-dessus, chaque composant étant fourni dans un récipient séparé. Ainsi, le kit peut comprendre des composants (c'est-à-dire au moins un complexe de lanthanide de formule (I) et des composés lumi-

nescents) pouvant être utilisés pour préparer différentes combinaisons. Un kit selon la présente invention peut également contenir des réactifs et/ou des protocoles pour préparer et/ou utiliser les combinaisons luminescentes.

[0153] Un identifiant (par exemple un code barres, une fréquence radio, des étiquettes d'identification, etc.) peut être présent dans ou sur le kit. L'identifiant peut être utilisé, par exemple, pour identifier de manière unique le kit à des fins de contrôle de qualité, de contrôle des stocks, de suivi des mouvements entre les postes de travaux, etc.

[0154] **III - Utilisations des Complexes de Lanthanide et de Leurs Combinaisons**

[0155] Les complexes photochromiques de lanthanide de formule chimique (I), seuls ou en combinaison avec au moins un autre composé luminescent tel que décrit ci-dessus, ont un large éventail d'applications, comme par exemple dans les technologies anti-contrefaçon, les technologies biomédicales, les technologies d'affichages, etc.

[0156] **A. Systèmes Anti- Contrefaçon**

[0157] Tel qu'utilisé ici, le terme "**contrefaçon**" désigne à la fois les falsifications de billets de banque et de documents de valeurs (comme les documents d'identité (permis de conduire, passeports, cartes d'identité, visas et autres), les cartes de crédit, les cartes à puces, les diplômes, etc.), ainsi que les imitations d'articles tels que les vêtements, les sacs à main, les chaussures, les produits pharmaceutiques, les pesticides, les pièces détachées pour l'aviation ou l'automobile, les montres, les produits électroniques (pièces détachées ou produits finis), les logiciels, les œuvres d'art (peintures, sculptures, photographies, et autres objets de collection), les jouets, les aliments et les boissons (par exemple le lait en poudre pour bébé, le fromage, le café, l'huile d'olives, les pâtes, les alcools et autres), les produits du tabac, etc.

[0158] Avec leurs signatures optiques uniques, les complexes de lanthanide de formule (I) et leurs combinaisons (telles que décrites ci-dessus) peuvent être utilisés pour distinguer les objets authentiques des objets contrefaits. Un complexe de lanthanide selon la présente invention, ou une combinaison, peut être utilisé en tant que tel ou dans un système anti-contrefaçon connu dans l'art. De préférence, les complexes de lanthanide utilisés dans les procédés d'identification ont une stabilité thermique élevée. Ils ne se dégradent généralement pas plus rapidement que le document ou objet auquel ils sont appliqués ou dont ils font partie, et peuvent être utilisés à des fins d'authentification longtemps après leur application initiale.

[0159] Dans de telles applications, le complexe de lanthanide est inclus dans ou appliqué sur un substrat utilisé pour la fabrication du document ou de l'objet à sécuriser, ou est inclus dans ou appliqué sur dans le document ou l'objet au cours de sa fabrication ou après sa fabrication. Ensuite, à des fins d'identification, le document ou l'objet est irradié à la bonne longueur d'onde. Lors de l'irradiation, le changement de couleur du complexe photochromique du lanthanide de formule chimique (I), ou de la com-

binaison, et le changement de luminescence permettent d'identifier, sans ambiguïté, le document ou l'article.

[0160] **1. Composés de Sécurité** . En conséquence, la présente invention concerne l'utilisation d'un complexe photochromique de lanthanide de formule chimique (I), ou d'une combinaison telle que décrite ci-dessus, en tant que composé de sécurité pour une application de sécurité, d'identification, d'authentification, et/ou de protection contre l'imitation, la falsification ou la contrefaçon d'un papier de sécurité, d'un document de valeur, d'un bien commercial, ou d'un autre objet.

[0161] Tel qu'utilisé ici, le terme “ **papier de sécurité** ” désigne un papier déjà équipé d'au moins un élément de sécurité mais qui n'est pas encore apte à la circulation et qui est un produit intermédiaire dans la fabrication d'un document de valeur. Le terme “ **document de valeur** ” désigne un document papier (qui peut ne pas contenir que du papier) qui convient à la circulation. Les documents de valeur incluent, sans limitation, les documents d'identité (comme les cartes d'identité, les visas, les passeports, les permis de conduire, etc.), les articles fiduciaires (comme les billets de banque, les chèques bancaires, les chèques de voyage, les cartes bancaires, les cartes de crédit et autres cartes de paiement, les actions, les obligations, etc.), les documents officiels (comme les diplômes, les certificats de propriété, les documents d'immatriculation, etc.), les identifiants (comme les cartes client ou cartes de fidélité, les cartes de santé, les cartes à puce, les identifiants d'entreprise, les identifiants d'adhésion, les cartes de prestation, les cartes d'abonnement, etc.), les titres de transport, les cartes d'accès, les billets de loterie, les billets ou tickets pour un événement culturel ou sportif, les timbres fiscaux, les étiquettes d'authentification de marques, les étiquettes d'inviolabilité, les sceaux, et similaires. Le terme “ **bien commercial ou autre objet** ” désigne d'une façon générale tout article ayant une valeur commerciale ou autre que l'on souhaite protéger contre l'imitation, la falsification ou la contrefaçon. Des exemples de tels bien commerciaux ou autres objets incluent, sans limitation, les vêtements, les sacs à main, les chaussures, les articles de sport, les produits pharmaceutiques, les pesticides, les pièces détachées pour du matériel de transport terrestre, aérien ou nautique, les montres, les produits électroniques (pièces détachées ou produits finis), les logiciels, les œuvres d'art (peintures, sculptures, photographies, et autres objets de collection), les jouets, les aliments et les boissons (par exemple le lait en poudre pour bébé, le fromage, le café, l'huile d'olives, les pâtes, les alcools, etc.), les produits cosmétiques, les parfums, les produits du tabac, etc.

[0162] **2. Compositions de Sécurité** . La présente invention fournit également une composition de sécurité comprenant un complexe de lanthanide de formule chimique (I), ou une combinaison telle que décrite plus haut, et un véhicule. Une composition de sécurité peut être liquide ou semi-liquide. Alternativement, une composition de sécurité

selon l'invention peut être solide. Dans le contexte de la présente invention, on entend par “ **véhicule** ” tout milieu ou additif qui n'interfère pas avec l'efficacité du complexe de lanthanide ou de la combinaison et, en particulier, qui n'interfère pas avec ces propriétés photochromiques et de luminescence.

[0163] *a. Compositions de Sécurité Liquides et Semi-Liquides.* Dans certains modes de réalisation, la composition de sécurité se trouve sous la forme liquide ou sous la forme fluide ou semi-liquide (c'est-à-dire qui n'est ni solide, ni épais, qui coule aisément). En particulier, une composition de sécurité liquide ou semi-liquide peut être une encre de sécurité ou une composition de revêtement de sécurité ou bien être utilisée pour fabriquer une encre de sécurité ou une composition de revêtement de sécurité. Le terme “ **composition de sécurité** ”, tel qu'employé ici, désigne une solution liquide (“ **encre de sécurité** ”) ou semi-liquide (“ **composition de revêtement de sécurité** ”) qui confère des caractéristiques uniques identifiables au substrat sur lequel elle est appliquée ou auquel elle est incorporée à des fins d'authentification ou de prévention de la contrefaçon. L'application d'une encre de sécurité peut être effectuée en utilisant n'importe quelle méthode appropriée connue dans l'art, comme par exemple, l'impression, l'estampage, le rainurage, la pulvérisation, le marquage à jet d'encre, le couchage, le trempage, l'imbibition, et l'imprégnation. L'application d'une composition de revêtement de sécurité peut être effectuée par n'importe quelle méthode appropriée connue dans l'art, comme par exemple, au moyen d'une application par rotation, par pulvérisation, par rideau, par écoulement, par immersion, par injection, par coulage, ou au moyen d'une application au rouleau ou au fil ou encore par surmoulage.

[0164] Dans une composition de sécurité liquide ou semi-liquide, le véhicule est généralement choisi pour ses propriétés de dissolution ou de dispersion du complexe de lanthanide de formule chimique (I) ou de la combinaison.

[0165] Dans certains modes de réalisation en particulier dans le cas des encres de sécurité, le véhicule est choisi dans le groupe constitué par l'eau, les solvants organiques et leurs mélanges. Les solvants organiques peuvent être protiques ou aprotiques et être choisis parmi les alcools, les polyols, les amines, les amides, les esters, les acides, les acétones, les éthers, les hydrocarbures saturés ou non-saturés et leurs mélanges. Des exemples spécifiques de solvants organiques comprennent par exemple des alcools linéaires ou ramifiés en C1-C4 (en particulier le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, l'isobutanol, le ter-butanol), l'acétone, la 2-butanone, le N,N-diméthyl-acétamide, le N,N-diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le 1,4-dioxane, le tétrahydrofurane, l'acétate d'éthyle, le dichlorométhane, le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane, le benzène, le toluène, l'éther diéthylique, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le dipropylène glycol, le di-

propylène glycol, l'acétonitrile, le N-méthylpyrrolidinone et leurs mélanges.

- [0166] Dans d'autres modes de réalisation, en particulier dans le cas des compositions de revêtement de sécurité, le véhicule est choisi dans le groupe constitué par les polymères liants comme les polyuréthanes, les polyacryliques, les alcools polyvinyliques, les polyacétates de vinyle, les résines époxy, les résines aminoplastes, les résines de poly(méth)acrylate, les résines de polyanhydride, et d'autres résines connues pour être utilisées pour produire les peintures et les pâtes pigmentées. Le liant peut être transparent. Le liant peut présenter des propriétés d'adhésion, étant par exemple thermoadhésif.
- [0167] Une encre de sécurité ou une composition de revêtement de sécurité selon l'invention peut en outre comprendre un ou plusieurs additifs, tels que, par exemple des promoteurs d'adhésion, des modificateurs de rhéologie, des tensioactifs, des modificateurs d'angle de mouillage, des humectants, des inhibiteurs de la cristallisation, des liants, des ajusteurs de pH, etc. Une encre de sécurité peut également comprendre un matériau de revêtement protecteur, tel qu'un vernis, un polymère ou une laque.
- [0168] La composition (constitution) d'une encre de sécurité ou d'une composition de revêtement de sécurité et la concentration du complexe de lanthanide (**I**), ou d'une combinaison, dépendent de plusieurs facteurs tels que l'intensité de la couleur désirée, la nature du véhicule, la nature des additifs, le but recherché de l'encre de sécurité, la nature du substrat sur lequel l'encre est destinée à être appliquée, la méthode d'application utilisée, etc. L'homme du métier sait sélectionner les composants appropriés et optimiser leurs quantités respectives pour concevoir et confectionner une composition de sécurité en tenant compte de ces différents facteurs. La concentration totale du complexe de lanthanide de formule (**I**), ou d'une combinaison, dans une composition de sécurité peut représenter n'importe quelle proportion appropriée, par exemple, au moins environ 0.01%, par exemple au moins 0.05%, au moins environ 0.1% en poids, au moins environ 0.5% en poids, au moins environ 1% en poids, au moins environ 2% en poids, par exemple au moins environ 5% en poids, au moins environ 10% en poids, au moins environ 15% en poids, au moins environ 20% en poids, ou au moins environ 40% en poids, sur la base du poids total de la composition de sécurité. Dans certains modes de réalisation, il peut être préférable que la concentration totale du complexe de lanthanide de formule (**I**), ou d'une combinaison, dans une composition de sécurité soit inférieure à environ 75% en poids, par exemple inférieure à environ 60% en poids, inférieure à environ 50% en poids, inférieure à environ 45% en poids sur la base du poids total de la composition de sécurité.
- [0169] Lorsqu'elle est appliquée à la surface d'un substrat, d'un document ou d'un objet, une composition de sécurité peut être appliquée sous la forme d'un motif. Le terme “***motif***”, tel qu'utilisé ici, désigne tout type de distribution d'éléments visuels de tout type, de

préférence dans un arrangement bidimensionnel qui forme une image, un élément ou une partie d'image, un caractère, en particulier un caractère alphanumérique, un symbole, un emblème, une formule, un logo, un code à barres, ou similaire.

[0170] *b. Compositions de Sécurité Solides.* Dans certains modes de réalisation, la composition de sécurité se trouve sous la forme d'un solide (y compris sous la forme d'un solide flexible), et le véhicule est un substrat qui peut être de différents types. On entend ici par “**substrat**” toute substance qui peut servir de support. Des exemples de substrats appropriés incluent, sans limitation, les polymères; les plastiques; les matériaux composites (comme par exemple les composites papier/plastique ou papier/polymère); les métaux; les alliages (tels que les alliages utilisés pour fabriquer les clubs de golf ou les pièces de monnaie) ou les matériaux métallisés (par exemple sous la forme d'une boîte ou d'un autre type de récipient destiné à contenir divers articles, tels que des boissons ou des produits alimentaires, ou sous la forme d'une pièce automobile dans le but d'authentifier des parties de carrosserie); les fibres textiles (par exemple dans le but d'identifier un produit issu de l'industrie textile); le cuir (par exemple pour l'authentification de produits de luxe comme des sacs ou des vêtements en cuir); le carton ou d'autres matériaux d'emballage; le verre (par exemple sous la forme d'un récipient comme une bouteille destinée à contenir divers articles, tels que des boissons ou des produits alimentaires, ou comme un flacon destiné à contenir un parfum ou un produit cosmétique), la fibre de verre (par exemple utilisée dans la fabrication de cartes de circuits imprimés); la céramique; le bois; la pierre (comme le marbre); la cellulose ou des fibres de cellulose en particulier de coton; et le papier (par exemple pour la fabrication de papier de sécurité).

[0171] Comme indiqué ci-dessus, les composés de sécurité selon l'invention (c'est-à-dire les complexes de lanthanide de formule (I) et les combinaisons décrites ici) peuvent être appliqués sur au moins une partie de la surface d'un substrat à l'aide d'une encre de sécurité ou d'une composition de revêtement de sécurité. Alternativement, les composés de sécurité selon l'invention peuvent être incorporés dans un substrat. Tel qu'utilisé ici, l'expression “**incorporé dans un substrat**” signifie physiquement et/ou chimiquement combiné avec un substrat. Ainsi, un composé de sécurité décrit ici peut être physiquement associé à une partie d'un substrat, par exemple et sans limitation, en mélangeant ou en combinant le composé de sécurité et le substrat (par exemple en dissolvant ou en dispersant le composé de sécurité dans un substrat par exemple avant extrusion ou laminage), en imprégnant le substrat avec le composé de sécurité, en coulant en place ou en insérant le composé de sécurité dans le substrat ou encore en imbibant le substrat avec le composé de sécurité. Un composé de sécurité peut également être chimiquement associé à une partie d'un substrat, par exemple et sans limitation, par copolymérisation ou autrement, liant de façon covalente ou non-covalente

le composé de sécurité au substrat.

[0172] Dans certains modes de réalisation, le composé de sécurité décrit ici peut être appliqué au matériau hôte en tant que partie d'une composition de revêtement ou d'une feuille comprenant le composé de sécurité. Tel qu'utilisé ici, le terme “ **revêtement** ” désigne un film supporté, dérivé d'une composition fluide, le film pouvant avoir ou non une épaisseur uniforme. Tel qu'utilisé ici, le terme de “ **feuille** ” (sheet en anglais) désigne un film préformé ayant une épaisseur généralement uniforme et capable de s'auto-supporter. Des exemples de procédés d'application de feuilles comprenant un composé de sécurité selon l'invention incluent, sans limitation, la stratification, la fusion, le coulage dans le moule, la liaison adhésive de la feuille polymère et d'au moins une partie du substrat. La coulée dans le moule peut être effectuée par surmoulage (procédé dans lequel la feuille est placée dans un moule et le substrat est formé (par exemple par coulée) sur au moins une partie de la surface de la feuille); ou par moulage par injection (procédé dans lequel le substrat est formé autour de la feuille).

[0173] Dans certains modes de réalisation, le substrat est un polymère. Des exemples de polymères appropriés incluent, sans limitation, les polymères cellulosiques, comme l'acétate de cellulose (CA) et la nitrocellulose; les polymères polyoléfiniques, comme les polyéthylènes (PE) et polypropylènes (PPE ou PP); les polymères vinyliques, comme les poly(chlorures de vinyle) (PVC), les poly(acétates de vinyle) (PVAC), et les alcools polyvinyliques (PVAL); les polymères styréniques; les polyesters saturés, comme les poly(téréphthalates d'éthylène (PET), les poly(téréphthalates de butylène (PBT), les poly(naphtalates d'éthylène) (PEB); les polyesters insaturés (UP); les polyamides (PA); les polyuréthanes (PUR) saturés ou réticulés; les polycarbonates (PC), les polymères acryliques, comme les poly(méthacrylates de méthyle) (PMMA), et les polyacrylonitriles (PAN); les aminoplastes; les phénoplastes; les polyacétates, comme les polyoxyméthylènes (POM); les silicones (SI); les polyimides (PI), les polymères halogénés; les polydiméthylsiloxane (PDMS); les époxydes (EP); les polymères thermostables, comme les polyétheréthercétone (PEEK) et les polymères à cristaux liquides (LCP); les élastomères; les élastomères thermoplastiques (TPE), comme les copolymères séquences styrène-butadiène-styrène (SBS) et les polyuréthanes thermoplastiques (TPU); les polymères électroactifs (EAP); et leurs mélanges et combinaisons.

[0174] Dans certains modes de réalisation, le substrat est un film, en particulier un film plastique souple, comme par exemple un film de PI, PP, polypropylène orienté mono-axialement (MOPP), PE, sulfure de polyphénylène (PPS), PEEK, polyéthercétone (PEK), polyétherimide (PEI), polysulfone (PSU), LCP, poly(naphtalate d'éthylène) (PEN), PBT, PET, PA, PC, copolymères cycliques d'oléfines (COC), POM, acry-

lonitrile butadiène styrène (ABS), ou PVC. Les films supports peuvent avoir une épaisseur de 5 à 700 μm , de préférence de 5 à 200 μm , ou encore de 5 à 50 μm .

- [0175] Des exemples typiques de matériaux composites comprennent, sans limitation, des structures multicouches ou des stratifiés de papier et d'au moins un matériau plastique ou polymère. Ainsi, par exemple du papier ou des composites contenant du papier, par exemple des composites papier/plastique avec un grammage de 20 à 20 à 500 g/m^2 , par exemple de 40 à 200 g/m^2 , peuvent être utilisés comme substrats supports.
- [0176] La concentration du composé de sécurité dans un substrat peut varier en fonction de la nature du substrat, de sa forme, de sa future utilisation, etc. Ainsi, la concentration totale du composé de sécurité dans un substrat peut représenter n'importe quelle proportion appropriée. Ainsi, dans certains modes de réalisation, le composé de sécurité peut être présent, dans le substrat, à une concentration d'environ 10 parts par milliard (ppb – parts per billion en anglais) à environ 5000 parties par million (ppm) dans le substrat, par exemple d'environ 15 ppb à environ 3000 ppm, comme d'environ 20 ppb à environ 1000 ppm, ou d'environ 25 ppb à environ 750 ppm, ou d'environ 30 ppb à environ 5000 ppm, ou d'environ 30 ppb à environ 250 ppm, ou d'environ 30 ppb à environ 100 ppm, ou encore d'environ 30 ppb à environ 50 ppm, ou bien d'environ 30 ppb à environ 10 ppm. Dans d'autres modes de réalisation, le composé de sécurité peut être présent, dans un substrat, à raison d'environ 0,01% en poids à environ 50% en poids, ou d'environ 0,1% en poids à environ 45% en poids, ou d'environ 1% en poids à environ 40% en poids, ou environ 2% en poids à environ 35% en poids, ou environ 5% en poids à environ 30% en poids, ou environ 10% en poids à environ 20% en poids ou environ 12% en poids à environ 17% en poids, sur la base du poids total du substrat.
- [0177] **3. Eléments de Sécurité** . Une composition de sécurité liquide ou semi-liquide selon l'invention, telle qu'une encre de sécurité ou une composition de revêtement de sécurité, peut être utilisée pour "marquer" un substrat solide qui devient alors lui-même un élément de sécurité ou qui peut être utilisé dans la fabrication d'un élément de sécurité. De même, une composition de sécurité solide selon l'invention peut être elle-même un élément de sécurité ou peut être utilisée dans la fabrication d'un élément de sécurité.
- [0178] En conséquence, la présente invention concerne également un élément de sécurité comprenant un complexe photochromique de lanthanide de formule chimique (I), ou une combinaison telle que décrite ci-dessus, ou encore une composition de sécurité selon l'invention.
- [0179] Tel qu'utilisé ici, le terme "**élément de sécurité**" désigne tout élément qui peut être appliqué sur un article, ou être incorporé dans un article ou encore être utilisé pour fabriquer un article, de sorte à rendre possible l'identification ou l'authentification de

cet article et/ou à protéger l'article contre l'imitation, la falsification ou la contrefaçon. Dans certains modes de réalisation, l'élément de sécurité fait partie intégrante du document ou de l'objet à sécuriser et est introduit lors de la fabrication du document ou de l'objet. Ceci est particulièrement important car si l'élément fait partie intégrante du document ou de l'objet, il sera très difficile aux contrefacteurs de le reproduire. Des exemples d'éléments de sécurité incluent, sans limitation, les fils de sécurité, les films de sécurité, les fibres de sécurité, les bandes, bandeaux ou rubans de sécurité, les planchettes de sécurité, les feuilles de sécurité, les papiers de sécurité, les patches de sécurité, les étiquettes de sécurité, les transferts de sécurité, les stratifiés de sécurité et les inserts de sécurité.

[0180] Les fils, bandes, bandeaux et rubans de sécurité sont généralement des fines bandes (en plastique, en métal ou constituées d'un autre matériau) qui sont incorporées au substrat au cours du processus de fabrication. Ils sont généralement incorporés dans des papiers et des polymères utilisés pour fabriquer des documents de valeur, de manière à conférer une résistance à la contrefaçon ou à la reproduction illégale. Alternativement, les fils, bandes, bandeaux et rubans de sécurité peuvent être incorporés dans le substrat de sécurité en tant qu'élément de sécurité à fenêtre ou peuvent être disposés à la surface du substrat. Lorsque le substrat est un papier de sécurité, les fils, bandes, bandeaux et rubans de sécurité peuvent être au moins partiellement incorporés dans le papier de sécurité lors de la fabrication par des techniques communément utilisées dans l'industrie du papier. Par exemple, ils peuvent être pressés dans des fibres de papier humides alors que les fibres de papier ne sont ni consolidées ni pliables, ce qui a pour effet que les fils, bandes, bandeaux et rubans de sécurité sont totalement intégrés au papier de sécurité obtenu. Les fils, bandes, bandeaux et rubans de sécurité peuvent également être introduits dans une machine à papier pour le moulage de cylindres, ce qui entraîne une incrustation partielle des fils, bandes, bandeaux et rubans de sécurité dans le corps du papier fini (c'est-à-dire du papier fenêtré). Alternativement, les fils, bandes, bandeaux et rubans de sécurité peuvent être disposés sur la surface du substrat agissant en tant qu'élément de transfert. Dans ce cas, les fils, bandes, bandeaux et rubans de sécurité peuvent être montés sur la surface du substrat par toute technique connue, y compris l'application d'un adhésif autocollant sur une surface du fil, de la bande, du bandeau ou du ruban de sécurité, l'application d'un adhésif activé par la chaleur sur une surface du fil, de la bande, du bandeau ou du ruban de sécurité ou en utilisant des techniques de transfert thermique.

[0181] Les fibres de sécurité sont généralement en PET, PA ou en viscose. Elles sont conçues pour être utilisées dans diverses applications d'authentification, par exemple pour protéger des documents de valeur contre la reproduction, l'imitation ou la falsification – les billets de banques et les chèques incluent souvent des fibres de sécurité.

- [0182] Les planchettes de sécurité sont des petits disques qui peuvent être intégrés (ou dispersés) dans un support papier au cours de sa fabrication. Les planchettes sont intégrées de la même manière que les fibres de sécurité. Les planchettes peuvent être métalliques ou transparentes.
- [0183] Les films de sécurité et les stratifiés (ou laminés) de sécurité sont traditionnellement utilisés pour protéger des documents ou des colis afin de garantir que les éléments sous-jacents ne sont pas altérés. Ils sont particulièrement utiles pour les papiers d'identité tels que les permis de conduire et les passeports, ainsi que pour d'autres documents importants tels que les certificats de propriété, les cartes d'identité, les cartes d'accès, etc. Les films de sécurité et les stratifiés (ou laminés) de sécurité sont également utiles comme étiquettes protectrices, par exemple sur les médicaments. Ils peuvent être apposés ou appliqués sur un substrat ou un article par pression ou par un procédé thermique.
- [0184] La présente invention concerne également une méthode d'authentification d'un article comprenant un élément de sécurité supposé contenir un composé de sécurité selon l'invention, la méthode comprenant les étapes consistant à: (1) irradier l'article (ou une partie de l'article comprenant l'élément de sécurité); (2) capturer les propriétés photochromiques et d'émission de l'élément de sécurité; (3) comparer les propriétés capturées avec les propriétés photochromiques et d'émission connues du composé de sécurité; et (4) identifier l'article comme authentique en cas de correspondance totale ou suffisante entre les propriétés capturées et les propriétés connues. Dans une telle méthode, l'article peut être un papier de sécurité, un document de valeur, un bien commercial ou un autre objet, comme définis plus haut.
- [0185] Dans le contexte de cette méthode, l'irradiation de l'article est effectuée à une longueur d'onde spécifique (ou avec une plage de longueurs d'onde spécifique), choisie dans la plupart des cas préférablement dans l'UV. Une irradiation UV peut se faire à l'aide d'une simple lampe UV manuelle. On entend par “ ***capturer les propriétés photochromiques et d'émission*** ” l'observation, la détection ou la mesure des propriétés photochromiques (*ex.* changement de couleur dû à l'entité photochromique) et des propriétés d'émission de l'ion lanthanide (III) complexé au cours de l'irradiation. La capture peut être effectuée à l'oeil nu, par exemple dans le cas d'un changement de couleur dans le visible et/ou dans le cas d'un ion Ln^{3+} émettant dans le visible. Alternativement ou additionnellement, la capture peut être effectuée à l'aide d'un instrument, comme par exemple un détecteur NIR. L'homme du métier sait sélectionner la méthode de capture la plus appropriée en fonction des propriétés photochromiques et d'émission connues du complexe de lanthanide de formule chimique (I).
- [0186] ***B. Applications Biologiques et Médicales***
- [0187] Les complexes photochromiques de lanthanide de formule chimique (I) possèdent

des propriétés avantageuses dont on peut tirer partie dans des applications biologiques et biomédicales. En effet, l'analyse optique et l'imagerie des systèmes biologiques sont confrontées à deux problèmes majeurs: l'importante autofluorescence des tissus lorsqu'ils sont irradiés par de la lumière UV ou bleue, et une faible photostabilité des sondes luminescentes entièrement organiques communément utilisées. Le remplacement de ces dernières par des sondes à base de lanthanide atténue considérablement ces inconvénients, dans le sens où les sondes de lanthanides sont nettement plus photostables et leur luminescence lente (longue durée de vie) peut être détectée en mode de résolution temporelle, ce qui améliore considérablement le rapport signal sur bruit.

[0188] Les complexes de lanthanide de formule chimique (I), et les combinaisons décrites ici, peuvent donc être utilisés dans différentes techniques, telles que la cytométrie de flux, le tri actif par fluorescence, l'immunofluorescence, l'immunohistochimie, le multiplexage par fluorescence, l'imagerie d'une molécule unique, le suivi d'une particule unique, le repliement des protéines, la dynamique de rotation des protéines, l'analyse d'ADN et de gènes, l'analyse de protéines, l'analyse de métabolites, l'analyse de liquides, les capteurs FRET, le criblage à haut débit, la détection cellulaire, la détection de bactéries, la détection de virus, la détection de biomarqueurs, l'imagerie cellulaire, l'imagerie *in vivo*, le marquage bioorthogonal, les réactions Click, les dosages biologiques basés sur la fluorescence tels que les dosages immunologiques et les dosages enzymatiques, ainsi que diverses autres techniques de fluorescence pour des dosages et des mesures biologiques.

[0189] D'autres aspects et avantages de la présente invention sont décrits dans les figures et les exemples suivants, qui doivent être considérés comme illustratifs et ne limitant pas la portée de l'invention.

Exemples

[0190] Les exemples suivants décrivent certains modes de réalisation de la présente invention. Cependant, il est entendu que les exemples et les figures ne sont présentés qu'à titre illustratif et ne limitent en aucun cas la portée de l'invention.

[0191] Matériaux et Méthodes

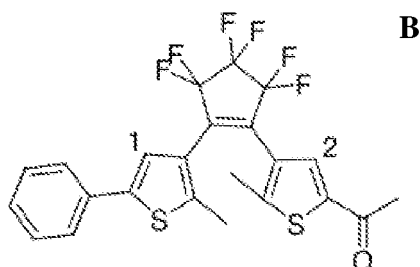
[0192] Les réactions chimiques ont été effectuées sous atmosphère inerte en utilisant les techniques de Schlenk. Les solvants ont été séchés et distillés sous argon par des procédures standard.

[0193] Les spectres ^1H , ^{13}C , ^{19}F et ^{31}P -NMR ont été enregistrés en utilisant un spectromètre Bruker Avance III 400 MHz ou un spectromètre Bruker Avance III HD MHz.

[0194] Les spectres HR-MS ont été enregistrés en utilisant un spectromètre Bruker MicrO-Tof-Q 2.

- [0195] $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,998%) and $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99%) ont été achetés chez Aldrich. Le précurseur A de DTE a été obtenu comme indiqué précédemment (Hiroki Kamiya *et al.*, Organic Letters, 2011, 13(24): 6394-6397).
- [0196] Des irradiations UV-vis de routine ont été effectuées dans des cellules UV ou des tubes de RMN avec une source de lumière LS series Light Source de ABET Technologies, Inc. (lampe xenon 150 W), avec des filtres de lumière à longueur d'onde unique "350FS 10-25" and "650FS 10". Alternativement, des photo-irradiations à 365 nm ont été réalisées avec des tubes fluorescents utilisés pour la revelation de plaques chromatographiques et une lumière blanche provenant d'une lampe à LED 1,5 W d'Ikea a été utilisée pour l'ouverture.
- [0197] Les spectres de luminescence ont été mesurés à l'aide d'un spectrofluorimètre Horiba-Jobin-Yvon Fluorolog-3®, équipé d'un monochromateur à double réseau d'excitation avec des dispersions de 2,1 nm/mm (1200 rainures/mm). La luminescence à l'état stationnaire a été obtenue par excitation par une lumière non polarisée émise par une lampe au xénon à onde continue de 50 W et détectée à un angle de 90° pour des mesures en solutions diluées par un tube photomultiplicateur Hamamatsu R928 sensible au rouge. Les spectres ont été corrigés en référence à la fois pour la variation de l'intensité lumineuse de la source d'excitation (lampe et réseau) et pour la réponse spectrale d'émission (détecteur et réseau). Les spectres dans le proche infra-rouge ont été enregistrés sous un angle de 90° à l'aide d'un détecteur solide d'indium/gallium/arsenic refroidi à l'azote liquide (850-1600 nm) à travers un filtre RG830-2 mm. L'excitation sélective à 350 nm nécessitait l'utilisation d'un filtre CG400 afin de supprimer parfaitement l'excitation du deuxième harmonique (700 nm) localisée dans la bande d'absorption de la forme fermée du DTE.
- [0198] **Voie Synthétique du Composé 1o**
- [0199] **Synthèse du Composé B:**
1-(4-(3,3,4,4,5,5-hexafluoro-2-(2-méthyl-5-phénylthiophén-3-yl)cyclopent-1-én-1-yl)-5-méthylthiophén-2-yl)éthanone. Dans un tube de Schenk bien pré-séché, le compose DTE déprotégé A (0,5 g, 1,2 mmol) a été dissous dans 10 mL de dichloromethane sec. La solution a été dégazée pendant 5 minutes, puis de l'anhydride acétique (0,45 mL, 4,8 mmol) a été ajouté à la solution. Ensuite, du chlorure d'étain (SnCl_4) (1 M, 3,71 mmol) a été ajouté lentement. Après deux heures à la température ambiante, le mélange réactionnel a été désactivé avec 20 mL de HCl froid 0,1 M). Le produit a été extrait avec 3x15 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique a été recueillie, séchée avec du MgSO_4 , et séchée sous vide.
- [0200] Une chromatographie sur colonne (silice/0,2:0,8 diéthyl éther/éther de pétrole, Rd=0,2) a été effectuée et a donné le produit attendu sous la forme d'un solide jaunâtre (0,57 g, 97%).

- [0201] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7,67 (s, 1H, CH_2), 7,54 (d, $J = 6,69$ Hz, 2H, CH_o), 7,42 (t, $J = 7,76$ Hz, 2H, CH_m), 7,34 (t, $J = 7,77$ Hz, 1 H, CH_p), 7,23 (s, 1 H, CH_i), 2,56 (s, 3H, $-\text{COCH}_3$), 2,04 (s, 3H, H_3), 1,97 (s, 3H, CH_3).
- [0202] ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 189,89, 150,5, 142,8, 142,5, 141,2, 133,1, 132,1, 129,0, 128,1, 126,2, 125,6, 125,4, 122,1, 30,9, 26,5, 15,23, 14,5.
- [0203] ^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -131,9 (s, 2F), -110,3 (s, 2F), -110,0 (s, 2F).
- [0204] HR-MS (ESI – CH_2Cl_2): m/z 509,0439 $\{\text{M} + \text{Na}\}^+$, Calculé ($\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{OS}_2 + \text{Na}$) 509,0444.
- [0205] Analyse Élémentaire. Calculé pour $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{OS}_2$: H, 3,32; C, 56,78; S, 13,18; Mesuré: H; 3,410; C, 56,69; S, 12,96.



[0206] **Synthèse du Composé 1o:**

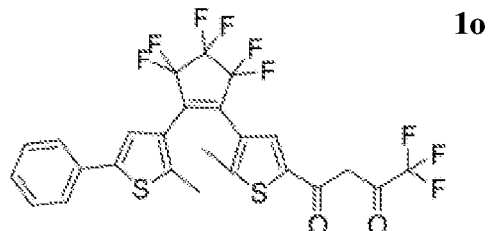
4,4,4-trifluoro-1-(4-(3,3,4,4,5,5-hexafluoro-2-(2-méthyl-5-phénylthiophén-3-yl)cyclopent-1-én-1-yl)-5-méthylthiophén-2-yl)butane-1,3-dione. Dans un tube de Schenk bien pré-séché, le composé B (0,57 g, 1,18 mmol) a été dissous dans 12 mL de THF fraîchement séché. Le système a été refroidi jusqu'à atteindre -78°C , après quoi du LDA (2 M in THF, 1,3 mmol) a été lentement ajouté. Le milieu réactionnel a pris une couleur vert foncé lors de l'addition. Le mélange a été maintenu sous agitation pendant 2 heures à la même température. Ensuite, du 2,2,2-trifluoroacétate d'éthyle CF_3COOEt (0,15 mL, 1,3 mmol) a été ajouté lentement. La solution a été maintenue, toute la nuit, sous agitation pour atteindre la température ambiante. La réaction a été neutralisée par addition de 15 mL de HCl (1M), puis le solvant a été extrait avec 2x15 mL d'éther diéthylique. La phase organique a été recueillie, séchée avec du MgSO_4 , et puis séchée sous vide. Une chromatographie sur colonne a été réalisée avec tout d'abord un mélange 0,5:1,5:0,8 d' $\text{Et}_3\text{N}/\text{EtOAc}/\text{pentane}$, puis un mélange 0,5:0,5:0,1:0,8 de $\text{Et}_3\text{N}/\text{MeOH}/\text{EtOAc}/\text{pentane}$ comme éluant.

- [0207] Le produit final **1o** a été obtenu sous la forme d'un solide blanc bleuâtre (0,44 g, 65%).
- [0208] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7,71 (s, 1H, CH_2), 7,55 (d, $J = 6,69$ Hz, 2H, CH_o), 7,38 (t, $J = 7,76$ Hz, 2H, CH_m), 7,32 (t, $J = 7,77$ Hz, 1 H, CH_p), 7,29 (s, 1 H, CH_i), 6,13 (s, 1H, CH), 2,03 (s, 3H, CH_3), 1,95 (s, 3H, CH_3) – la forme énol a été observée.
- [0209] ^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -133,5 (s, CF_2), -111,7 (s, CF_2), -111,6 (s,

CF₂), -77,4 (s, CF₃).

[0210] ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 182,6, 170,6, 152,8, 143,4, 142,2, 138,0, 133,5, 132,9, 129,4, 128,5, 127,4, 126,0, 125,5, 122,5, 94,1, 15,6, 14,8.

[0211] HR-MS (ESI – CH₂Cl₂): *m/z* 581,0301 {M + H}⁺, Calculaté (C₂₅H₁₄O₂F₉S₂) 582,370.



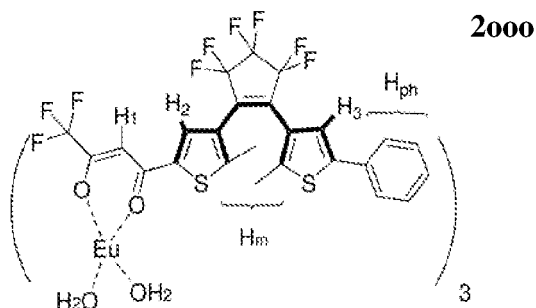
[0212] Voie Synthétique du Composé 2000

[0213] Le composé **1o** (56 mg, 0,0961 mmol) a été dissous dans la quantité minimale de méthanol (10 mL). Puis, de l'eau (9 mL) a été ajoutée et la solution est devenue un peu trouble. Plusieurs gouttes de méthanol ont ensuite été ajoutées pour obtenir une solution limpide. Le pH de la solution était compris entre 6 et 6,5 (sinon, le pH a été maintenu dans cette plage en ajoutant du NH_4Cl). $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,032 mmol) a été dissous dans le minimum d'eau (1 mL). La solution de sel métallique a ensuite été ajoutée au composé **1o**, et un solide blanc bleuâtre est apparu immédiatement. La solution a été maintenue sous agitation pendant 30 minutes, le pH n'a plus changé. De l'eau (40 mL) a été ajoutée à la suspension qui a encore été agitée pendant 10 minutes. La substance solide a été séparée par filtration et lavée avec 2 x 10 mL d'eau et 0,5 ml de pentane.

[0214] Le composé **2000** a été obtenu sous forme d'une poudre de couleur blanc bleuâtre (60 mg, 97% yield).

[0215] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,84 (bs, 3H, H₂), 7,60 (bm, 6H, H_{ph}), 7,45 (bm, 3H, H_{ph}), 7,37 (bm, 3H, H_{ph}), 3,06 (bs, 3H, H₁), 2,62 (bs, 9H, CH_{ph}), 1,77 (bs, 9H, CH_{ph}).

[0216] ^{19}F NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = -81,45 (s, 9F, CF_3), -110,60 (s, 6F, CF_2), -110,67 (s, 6F, CF_2), -132,33 (s, 6F, CF_2).



[0217] **Voie Synthétique du Composé 3000**

[0218] Le composé DTE **1o** (50 mg, 0,086 mmol) a été dissous dans la quantité minimale de méthanol (10 mL). Ensuite, de l'eau (9 mL) a été ajoutée et la solution est devenue un

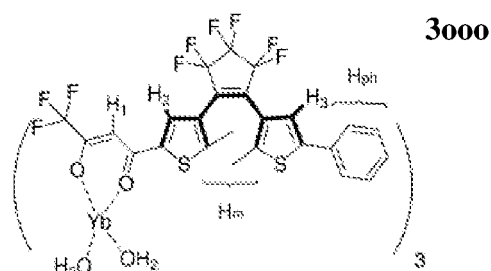
peu trouble. Plusieurs gouttes de méthanol ont ensuite été ajoutées pour obtenir une solution limpide. Le pH de la solution était compris entre 6 et 6,5 (sinon, le pH a été maintenu dans cette plage en ajoutant du NH_4Cl). $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,028 mmol) a été dissous dans le minimum d'eau (0,5 mL). La solution de sel métallique a ensuite été ajoutée à la solution contenant le composé **1o**, et un solide blanc bleuâtre est apparu immédiatement. La solution a été maintenue sous agitation pendant 30 minutes, le pH n'a plus changé. De l'eau (40 mL) a été ajoutée à la suspension qui a encore été agitée pendant 10 minutes. La substance solide a été séparée par filtration et lavée avec 2 x 10 mL d'eau et 0,5 mL de pentane.

[0219] Le composé **3ooo** a été obtenu sous forme d'une poudre de couleur blanc bleuâtre (53 mg, rendement 96%).

[0220] ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7,86 (bd, 6H, H_{ph}), 7,85 (bd, 6H, H_{ph}), 7,69 (bt, 3H, H_{ph}), 7,68 (bs, 3H, $\text{H}_{2/3}$) [l'intégration de toute la zone montre 22 protons, qui correspondent à la région aromatique], 1,81 (bs, 9H, CH_m), 1,26 (bs, 9H, CH_m), -17,45 (bs, 3H, H_1).

[0221] ^{19}F NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = -91,93 (s, 9F, CF_3), -110,70 (s, 6F, CF_2), -110,89 (s, 6F, CF_2), -132,46 (s, 6F, CF_2).

[0222] HR-MS ESI – CH_2Cl_2): m/z 1917,02578 $\{\text{M} - 2\text{H}_2\text{O}\}^+$, Calculé ($\text{C}_{75}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{F}_{27}\text{S}_6\text{Yb}$) 1917,0242.

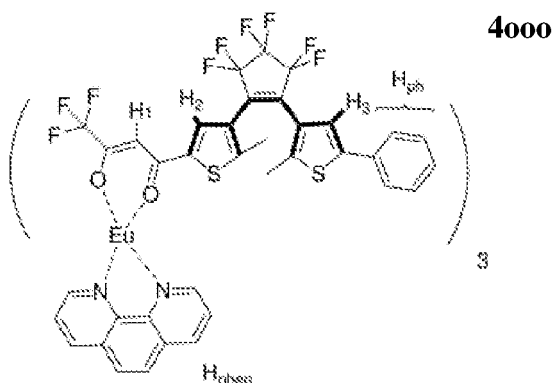


[0223] **Voie Synthétique du Composé 4ooo**

[0224] Un mélange du composé **2ooo** (113 mg, 0,058 mmol) et de 1.10-phénanthroline (10,56 mg, 0,058 mmol) a été dissous dans 10 mL de dichlorométhane et maintenu sous agitation pendant 24 heures avant d'évaporer le solvant sous pression réduite. Le composé **4ooo** a été obtenu sans autre purification avec un rendement quantitatif (115 mg, 95% yield).

[0225] ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): δ (ppm) = 11,16 (bs, 2H, H_{phen}), 10,05 (bs, 2H, H_{phen}), 9,28 (bs, 2H, H_{phen}), 8,46 (bs, 2H, H_{phen}), 7,54 (d, 6H, H_{Ph}), 7,43 (d, 6H, H_{Ph}), 7,35 (s, 3H, H_{Ph}), 7,19 (s, 3H, H_3), 5,81 (s, 3H, H_2), 3,05 (s, 3H, CH_1), 2,45 (s, 9H, CH_3), 1,64 (s, 3H, CH_3).

[0226] ^{19}F NMR (376 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): δ (ppm) = -80,07 (s, 9F, CF_3), -110,64 (s, 12F, CF_2), -132,31 (m, 6F, CF_2).

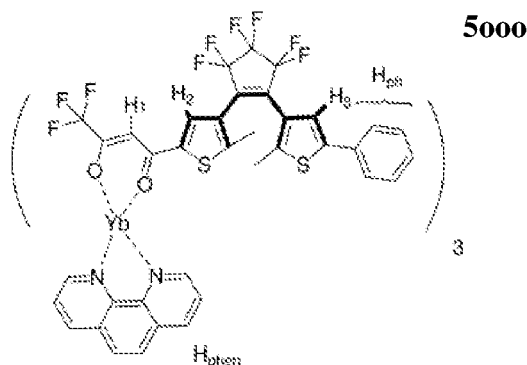


[0227] **Voie Synthétique du Composé 5000**

[0228] Un mélange du composé **3000** (37 mg, 0,019 mmol) et de 1.10-phénanthroline (3,4 mg, 0,019 mmol) a été dissous dans 5 mL de dichlorométhane dans un ballon à fond rond et agité pendant 24 heures. Le composé **5000** a été obtenu sans autre purification avec un rendement quantitatif (40 mg, 98% yield) après évaporation du solvant.

[0229] ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): δ (ppm) = 18,27 (bs, 2H, H_{phen}), 7,46 (bs, 2H, H_{phen}), 12,96 (bs, 2H, H_{phen}), 10,41 (bs, 2H, H_{phen}), 7,54 (d, 15H, aromatics), 7,43 (m, 3H, H_1), 6,85 (s, 3H, H_2), 1,36 (s, 9H, CH_3), 1,34 (s, 9H, CH_3), -10,14 (s, 9H, CH_1);

[0230] ^{19}F NMR (376 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): δ (ppm) = -88,36 (s, 9F, CF_3), -111,03 (s, 6F, CF_2), -111,69 (s, 6F, CF_2), -132,83 (m, 6F, CF_2).



[0231] **Résultats et Discussion**

[0232] **Synthèses des Complexes.** La synthèse des nouveaux complexes de lanthanide a été réalisée en deux étapes. Premièrement, les précurseurs bis-aqua $[\text{M}(\mathbf{10})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ **2000** ($\text{M} = \text{Eu}^{3+}$) et **3000** ($\text{M} = \text{Yb}^{3+}$) ont été préparés en complexant l'ion Eu^{3+} ou l'ion Yb^{3+} avec trois équivalents de la DTE- β dicétone **10**. Les complexes finaux **4000** ($\text{M} = \text{Eu}^{3+}$) et **5000** ($\text{M} = \text{Yb}^{3+}$) ont ensuite été obtenus en coordonnant la phénanthroline au complexe bis-aqua **2000** et au complexe bis-aqua **3000**, respectivement dans le dichlorométhane.

[0233] Ces nouveaux adduits à la phénanthroline ont été caractérisés à l'aide des spectroscopies RMN et IR, de l'analyse élémentaire et de la spectrométrie de masse haute résolution (HR-MS). Tout d'abord, des spectres informatifs de ^1H NMR montrant des déplacements paramagnétiques (déplacements de pseudo-contacts) ont été obtenus

pour les deux complexes (Lapadula *et al.*, Chem. Mater., 2014, 26: 1062-1073; Pintacuda *et al.*, Acc. Chem. Res., 2007, 40: 206-212; Ahmed *et al.*, Inorg. Chim. Acta, 2010, 363: 2606-2615; Bourdolle *et al.*, Chemphyschem, 2013, 14: 3361-3367). Ils montrent en particulier que les protons de la phénanthroline et de la β -dicétonate, situés le plus près du centre paramagnétique, sont ceux qui subissent les plus grands déplacements chimiques. Des spectres du ^{19}F RMN avec des signaux correspondant aux groupes CF_3 (-88,4 ppm) et aux groupes CF_2 central (-132,8 ppm) et externes (-111,0 and -111,7 ppm) ont été observés pour le complexe **5000**. De même pour le complexe **4000**, des signaux correspondant à CF_3 (-80,0 ppm) et aux groupes CF_2 central (-132,3 ppm) et externe (-110,6 ppm) ont été observés. Il est à noter que dans ces spectres, un ensemble de signaux uniques et bien résolus apparaît pour les 3 ligands dicétonates, ce qui indique un échange rapide entre eux.

[0234] **Propriétés d’Absorption et Propriétés Photochromiques des Complexes 4000 and 5000.** Les spectres d’absorption des complexes incolores **4000** et **5000** se sont révélés identiques et le photochromisme caractéristique de l’unité DTE a été observé (voir la Figure 3). Les fortes bandes d’absorption à $\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{max}} = 349 \text{ nm}$ sont attribuées aux transitions $\pi\text{-}\pi^*$ du ligand DTE, qui chevauchent probablement les transitions basées sur le ligand phénanthroline. Lors de l’irradiation de solution de **4000** and **5000** à $\lambda = 350 \text{ nm}$, une diminution des bandes d’absorption a été observée et une forte absorption assignée à une transition intra-ligand (IL) centrée sur la forme fermée du fragment DTE d’un bleu intense est apparue à $\lambda_{\text{max}} = 632 \text{ nm}$, avec un épaulement à environ 390 nm. Les deux composés ainsi irradiés sont d’une nuance de bleu. Les solutions ont été ramenées à la forme ouverte et incolore sous irradiation à la lumière visible ($\lambda = 650 \text{ nm}$), comme en témoigne la récupération quantitative du spectre initial. Il convient de noter que les études d’absorption ont été effectuées en utilisant des concentrations de l’ordre de 10^{-5} M sans observation d’espèces non-coordinées dans les spectres des formes ouvertes et fermées des complexes, ce qui indique l’intégrité de chaque complexe dans cette plage de concentrations. Plusieurs cycles d’irradiations ont été effectuées et n’ont entraîné aucune dégradation des complexes (voir Figure 4 dans le cas du complexe **5000**).

[0235] Les processus d’isomérisation ont en outre été contrôlés par ^1H NMR dans du dichlorométhane deutéré (CD_2Cl_2) à une concentration d’environ $2 \times 10^{-3} \text{ M}$. L’intégration des signaux de protons CH_3 des unités de DTE montre sans ambiguïté que les événements photochromiques, lors de l’irradiation UV, sont presque terminés puisqu’environ 92% des motifs DTE sont fermés à l’état stationnaire. De même, la présence de seulement deux signaux différents pour les protons $\alpha\text{-H}$ sur l’unité phénanthroline et leurs taux d’intégration suggèrent la présence de 76% du complexe complètement fermé et de 24% du complexe ne comprenant que deux unités photochromiques fermées (la

troisième unité DTE étant ouverte). Il convient de noter que dans ces cas, la stabilité des systèmes permet une irradiation directe vers l'état stationnaire à la concentration de RMN, sans décomposition notable. Plus précisément, à la fois dans les états ouvert et fermé, (i) les signaux de RMN provenant de la phénanthroline non coordonnée ne sont pas détectés, et (ii) des signaux bien résolus sont observés.

- [0236] Des cristaux de qualité adaptée à la détermination de la structure aux rayons X du complexe **5cccc** ont été obtenus. Le complexe cristallise dans le groupe d'espace P-1. Les longueurs et les angles de liaison sont en accord avec ceux des complexes publiés antérieurement, tels que [Yb(phen)(pfnp)₃] (où Hpfnp = 4,4,5,5,5-pentafluoro-1-(2-naphthyl)-1,3-butane-dione) (Feng *et al.*, Dalton Trans., 2009, 13: 2406-2414) avec l'ion Yb³⁺ dans une polyèdre de coordination antiprisme carré légèrement déformé. Il est à noter que, à l'état solide, pour les trois unités DTE, la liaison C-C résultant de l'électrocyclisation est comprise entre 1,500 Å et 1,602 Å.
- [0237] **Propriétés d'Emission des Complexes 4000 and 5000.** Les spectres d'émission des complexes **4000** et **5000** ont été étudiés dans des solutions de dichlorométhane. Avec un fluorimètre classique équipé d'un détecteur solide indium/gallium/arsenic (850-1600 nm) ou d'un tube photomultiplicateur sensible au rouge, il est difficile de mesurer leur spectre d'émission complet en raison de la fermeture concomitante des unités photochromiques avec des excitations UV à 350 nm. Cependant, dans le cas du composé **4000** (M = Eu³⁺), sous excitation avec une petite ouverture de fente, permettant de réduire la puissance d'excitation, et avec une vitesse de balayage rapide, les caractéristiques typiques de l'émission d'ions Eu (III) ont été détectées, bien que la résolution était faible (voir Figure 5(A)). Par conséquent, une transition nette située à 611 nm (transition ⁵D₀ ⁷F₂ transition) et des bandes plus larges à 590 nm (J = 0), 596 nm (J = 1), 651 nm (J = 3) (transition ⁵D₀ ⁷F₃) ont été observées. Pour les raisons discutées ci-dessus, l'intensité de l'émission était probablement inférieure à celle attendue car le spectre a été enregistré lors de la désactivation due à l'isomère fermé du DTE. L'efficacité du processus de photomodulation est clairement mise en évidence par une nouvelle perte d'intensité lors de la mesure successive de plusieurs balayages. Afin de mettre en évidence ce quenching de luminescence lors de l'isomérisation du DTE, la diminution de la luminescence à une longueur d'onde spécifique (610 nm) a également été mesurée en fonction du temps lors d'une irradiation continue à 350 nm (voir Figure 5(B)).
- [0238] Dans le cas du composé **5000** (M = Yb³⁺), bien que les paramètres cinétiques d'isomérisation soient essentiellement identiques, il fallait une puissance d'excitation plus élevée et des temps d'intégration plus longs pour obtenir un rapport signal/bruit acceptable, car l'émission de l'ion Yb (III) est généralement moins intense que l'émission de l'ion Eu (III). Cependant, dans ces conditions, la fermeture des unités

DTE est trop rapide et aucune luminescence n'a pu être détectée, ce qui montre clairement que **5ccc** est non-émissif. Pour obtenir des spectres informatifs du complexe sous forme ouverte, les présents inventeurs ont utilisé une caméra CCD, qui permet une détection simultanée et rapide sur toute la plage spectrale et évite la distorsion du spectre lors de la mesure d'un système en évolution. Comme **5ccc** est non-émissif, le spectre obtenu (Figure 6) peut être attribué au complexe **5ooo** avec une caractéristique d'émission d'un complexe Yb (III) avec le maximum de transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ détecté à 970 nm ($\lambda_{ex} = 350$ nm). Il est également intéressant de noter que quel que soit le type de détection utilisé et contrairement à un complexe précédemment publié associant un DTE et un centre Yb(III) (He *et al.*, Inorg. Chem., 2016, 66: 12635-12643), aucune émission n'a été détectée lorsque **5ccc** a été excité avec une lumière à 600 nm.

[0239] Ensuite, l'extinction de la luminescence avec l'isomérisation du DTE a été suivie soit en suivant la décroissance de la luminescence à une longueur d'onde spécifique (1000 nm), lors d'une irradiation continue à $\lambda_{ex} = 350$ nm (Figure 7(A)); ou une acquisition successive de plusieurs spectres mesurés avec une détection CCD (Figure 7(B)). Les deux mesures ont démontré sans ambiguïté que la photoisomérisation du DTE conduit à une atténuation (quenching) très efficace de l'émission de Yb(III). En outre, pour évaluer la stabilité de l'émission photoinduite, plusieurs décroissances de luminescence ont été successivement mesurées, avec régénération du complexe complètement ouvert et incolore **5ooo** par irradiation à la lumière blanche entre chaque mesure. Comme le montre la Figure 7, la réponse du système est hautement reproductible pendant 4 cycles.

[0240] Le mécanisme d'extinction (quenching) de la fluorescence avec les unités DTE implique le plus souvent un processus non-radiatif allant de l'état excité du fluorophore (donneur) à l'unité photochromique (accepteur), généralement dans son état conjugué, qui nécessite que la bande d'absorption caractéristique de l'accepteur chevauche l'émission du donneur (FRET, Förster Resonance Energy Transfer). Ainsi, l'extinction de la luminescence de Eu(III) par la forme fermée de l'antenne DTE peut facilement s'expliquer par ce chevauchement, sachant que l'état excité bas du DTE (550-580 nm, 17 000-18 000 cm^{-1}) est inférieur à l'état $^5D_1$ le plus accepteur et a presque la même énergie que l'ion europium ($^5D_1$ à 19 000 cm^{-1} et $^5D_0$ à 17 400 cm^{-1}). Ce mécanisme est systématiquement proposé pour cette extinction de luminescence de Eu(III). En ce qui concerne l'ion Yb(III), ce chevauchement n'existe pas, les bandes respectives étant distantes de 300 nm. La position de l'état excité $^2F_{5/2}$ de Yb(III) (10200 cm^{-1}) se trouvant à une énergie beaucoup plus basse que celle de Eu(III), le mécanisme d'extinction peut provenir directement de l'état triplet du ligand DTE fermé.

[0241] **Fabrication et Etude du Film Polymer.** Les excellentes propriétés des complexes Eu(III) et Yb(III) en font des candidats idéaux pour la construction de polymères lumi-

nescents de haute qualité. Par conséquent, les deux complexes de lanthanide (dans leurs formes ouvertes) ont été incorporées dans des polymères de polyméthylsiloxane (PDMS) avec différentes charges (0,1, 0,2, 0,4% en poids pour **4000** et 0,1 et 0,2% en poids pour **5000**).

[0242] Les photographies de la Figure 8(A) montrent la transparence des films de PDMS initiaux chargés avec 0,2% du complexe **4000** et la coloration lors de la fermeture à l'état stationnaire ($\lambda = 350$ nm). La même coloration a été obtenue avec le complexe **5000**. Les spectres d'absorption ont révélé que les propriétés des complexes étaient conservées dans les films sous forme ouverte et sous forme fermée par comparaison avec les solutions respectives. Plusieurs cycles d'ouverture/fermeture ont été effectués et ont mis en évidence la stabilité des complexes dans le film polymère lors de la fabrication.

[0243] Des études supplémentaires des propriétés de luminescence ont été effectuées sur les complexes Eu(III) (Figure 9) et Yb(III) (Figure 10) incorporés dans les polymères. Là encore, les spectres d'émission se sont révélés être similaires à ceux obtenus en solution et la photomodulation de la luminescence a été pleinement opérationnelle avec un taux d'extinction de 92% (à $\lambda = 617$ nm) et 96% (à $\lambda = 975$ nm) pour les films de Eu(III) et de Yb(III), respectivement, sous irradiation UV. La réversibilité du système a été démontrée en effectuant plusieurs cycles de fermeture/ouverture.

[0244] Sous irradiation UV, l'extinction réversible de la luminescence était parfaitement visible à l'œil nu dans le cas de l'euprium. Il est alors possible d'ajuster la charge des nouveaux complexes de lanthanide dans le polymère afin de permettre la détection à l'œil nu des deux processus concomitants (coloration bleue et perte de la phosphorescence rouge) avec un temps de réponse très rapide (quelques secondes).

[0245] **Conclusion**

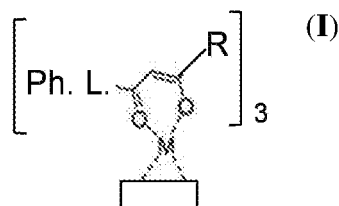
[0246] Le système innovant, qui est décrit ici, combine trois unités DTE et un ion lanthanide (III) *via* un motif β -dicétonate. Ce système fournit un quenching efficace de la luminescence de l'ion lanthanide, pouvant être inversé de manière hautement reproductible par irradiation avec de la lumière visible. Cela peut être réalisé avec des ions lanthanide émettant dans le visible, tel que l'ion euprium, mais également avec un ion lanthanide émettant dans le proche infrarouge, tel que l'ion ytterbium – donc observables ou non à l'œil nu. En fait, à la connaissance des présents inventeurs, ce système est le tout premier à permettre une modulation reproductible efficace de la luminescence NIR pure. Le système s'est également avéré efficace lorsqu'il a été intégré dans un polymère PDMS pour une application pratique. En conséquence, un complexe selon l'invention peut être utilisé comme un système anti-contrefaçon efficace affichant une double méthode de cryptage optique: (i) un code coloré pouvant être tracé en bleu puis effacé sous irradiation UV et visible, respectivement – le code coloré

étant visible à l'oeil nu comme de nombreux systèmes de coloration/décoloration des entités photochromiques, et (ii) simultanément, la disparition progressive et la restauration progressive de la luminescence des ions lanthanide associés peuvent être révélées sous une lumière UV. Le mélange de plusieurs complexes de lanthanides (III) dans un rapport spécifique permettra la production de systèmes avec des signatures optiques et une réponse temporelle spécifiques. La modulation de l'unité DTE pourra également permettre le réglage des couleurs.

.

Revendications

[Revendication 1] Complexe photochromique de lanthanide de formule chimique (I) suivante:



où : M est un ion lanthanide (III),

Ph.L. est un ligand photochromique;

 est un agent chelateur bidenté; et

R est un groupement chimique.

[Revendication 2] Complexe photochromique de lanthanide selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'ion lanthanide (III) est choisi dans le groupe constitué de: Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , et Yb^{3+} .

[Revendication 3] Complexe photochromique de lanthanide selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que le groupement chimique R est choisi dans le groupe constitué de: un atome d'hydrogène (H), un groupe $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, où n est un nombre entier entre 1 et 14, bornes comprises; un groupe $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, où n est un nombre entier entre 1 et 14 bornes comprises; un groupe C_6H_5 , un groupe C_6F_5 , un naphthyle, un anthracényle, un 2-anthracényle, un 9-anthracényle, un 1-phénanthrényle, un 2-phénanthrényle, un 3-phénanthrényle, un 4-phénanthrényle, un 9-phénanthrényle, un thiophényle, et un furanyle.

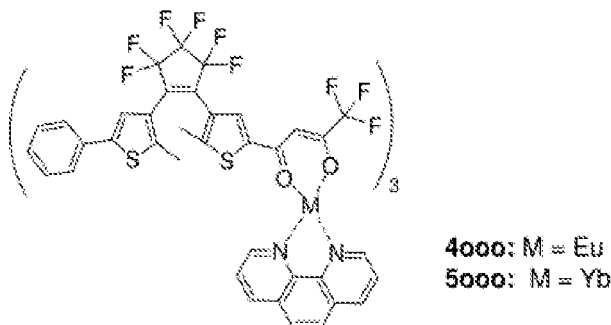
[Revendication 4] Complexe photochromique de lanthanide selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'agent chelateur bidenté est sélectionné dans le groupe constitué de la 1,10-phénanthroline, la 2,2'-bipyridine, la 2,2'-biquinoline, la 2-(2-pyridyl)benzimidazole, la 2-(1H-imidazole-2-yl)pyridine et leurs dérivés.

[Revendication 5] Complexe photochromique de lanthanide selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le ligand photochromique est une entité photochromique de type P ou une entité photochromique de type T.

[Revendication 6] Complexe photochromique de lanthanide selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'entité photochromique est sélectionnée dans le groupe constitué par: les diaryléthènes, notamment les dithiényléthènes, les spiropyranes, les spiro-oxazines, les fulgides, les fulgimides, les

stilbènes, les composés aromatiques azo notamment les azobenzènes, les aminoazobenzènes, et les pseudo-stilbènes, les quinones polycycliques, les benzopyranes, les naphthopyranes, les spirodihydroindolizines, les permidinespirocyclohexadienones, les viologènes, les triarylméthanés, et les anils.

[Revendication 7] Complexe photochromique de lanthanide selon la revendication 1 choisi parmi le complexe **4000** et le complexe **5000** ayant la formule chimique suivante:



[Revendication 8] Combinaison comprenant un complexe photochromique de lanthanide selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et au moins un autre composé luminescent.

[Revendication 9] Combinaison selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'au moins un autre composé luminescent est au moins un complexe photochromique de lanthanide selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, les complexes photochromiques de lanthanide de formule chimique (I) qui composent la combinaison étant tous différents les uns des autres.

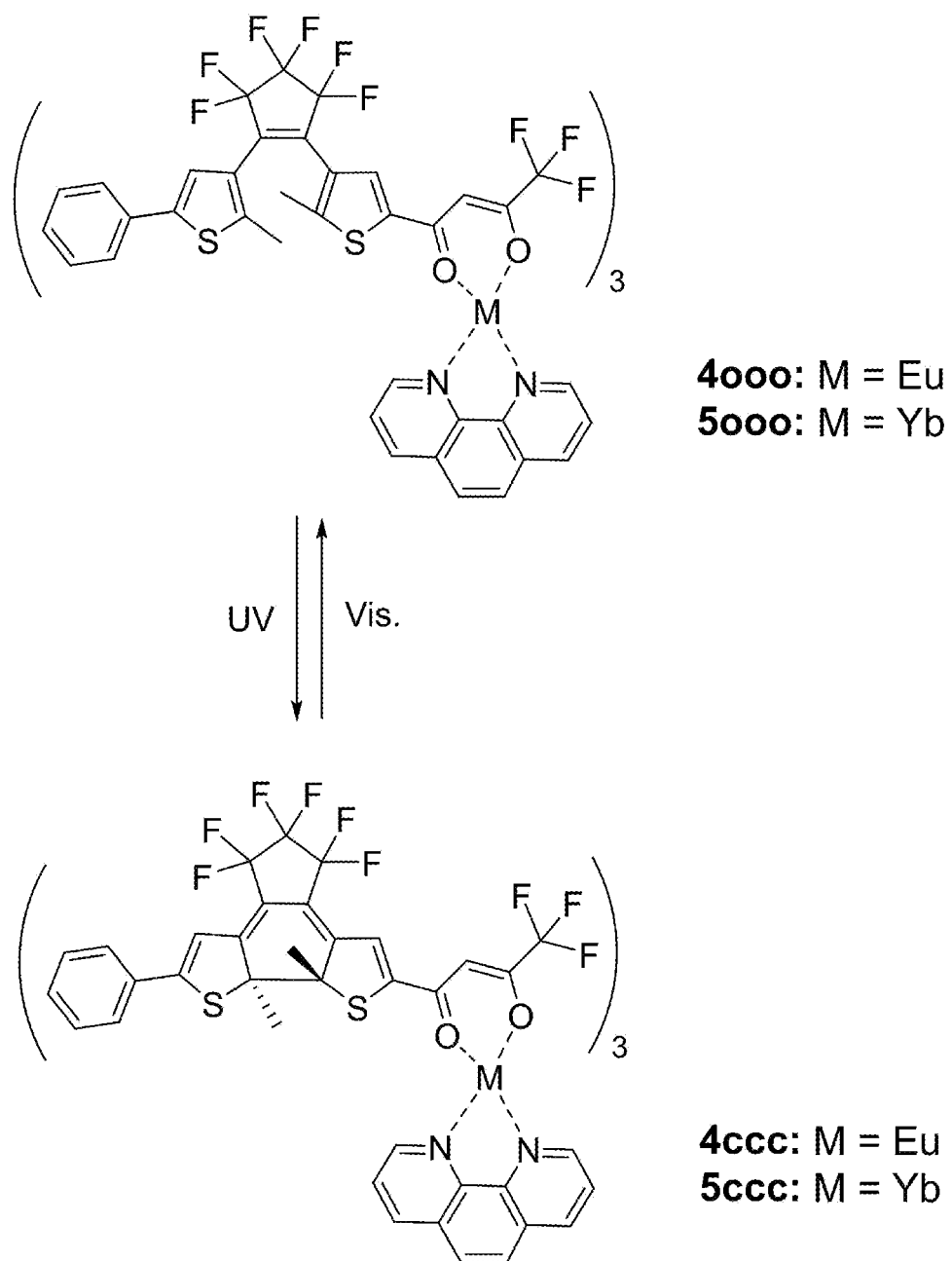
[Revendication 10] Combinaison selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'au moins un autre composé luminescent est sélectionné dans le groupe consistant en: les composés organiques luminescents et les composés inorganiques luminescents, et leurs combinaisons.

[Revendication 11] Utilisation d'un complexe photochromique de lanthanide selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou d'une combinaison selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, en tant que composé de sécurité pour une application de sécurité, d'identification, d'authentification, et/ou de protection contre l'imitation, la falsification ou la contrefaçon d'un papier de sécurité, d'un document de valeur, d'un bien commercial ou d'un autre objet.

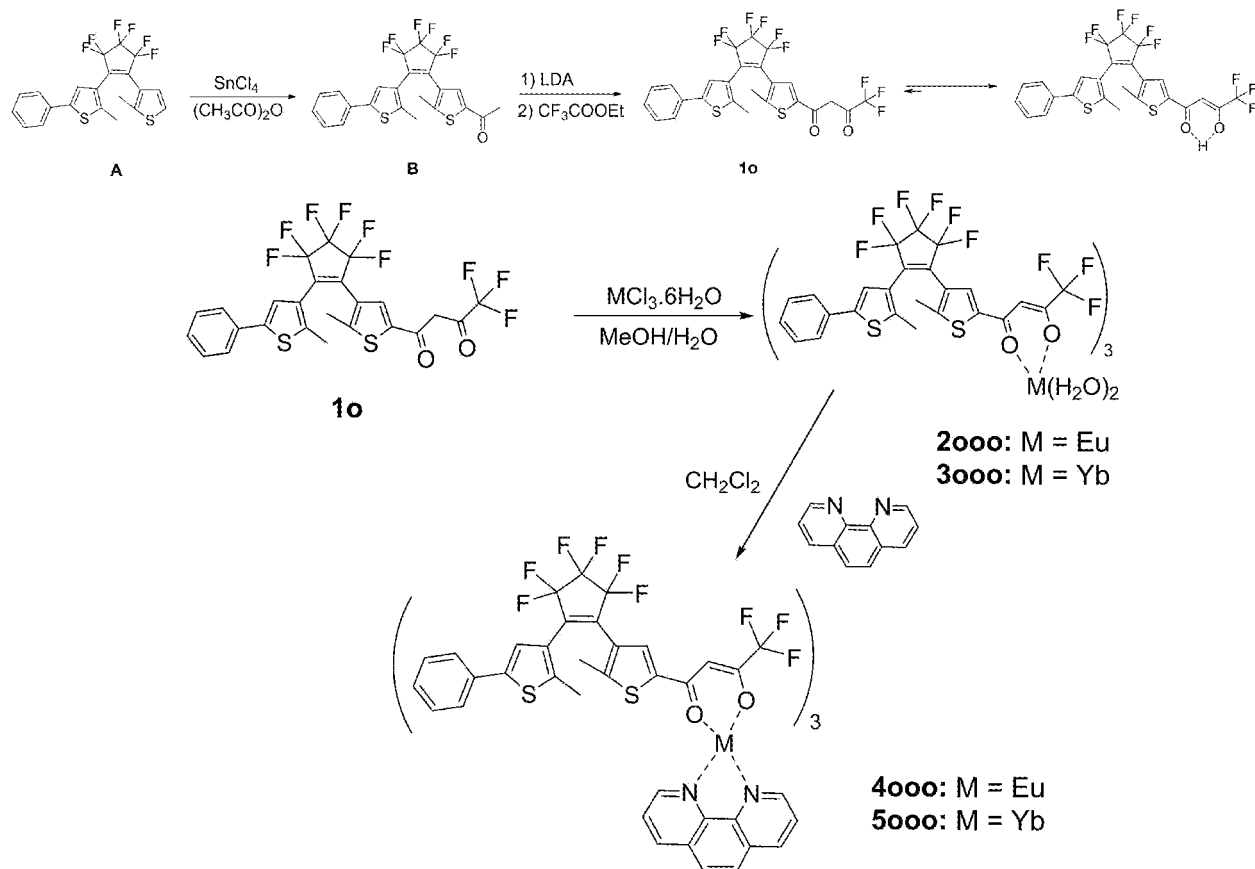
[Revendication 12] Composition de sécurité comprenant un complexe photochromique de lanthanide selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou une combinaison selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, et un véhicule.

- [Revendication 13] Composition de sécurité selon la revendication 12, caractérisée en ce que la composition de sécurité est une encre de sécurité ou une composition de revêtement de sécurité.
- [Revendication 14] Composition de sécurité selon la revendication 12, caractérisée en ce que le véhicule est un substrat et le substrat est sélectionné dans le groupe constitué des polymères, des plastiques, des matériaux composites, des métaux, des alliages, des matériaux métallisés, des fibres textiles, du cuir, des cartons et autres matériaux d'emballage, du verre, de la céramique, du bois, de la pierre, du papier et de leurs combinaisons.
- [Revendication 15] Élément de sécurité comprenant un complexe photochromique de lanthanide selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou une combinaison selon l'une quelconque des revendications 8 à 10 ou une composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14.
- [Revendication 16] Élément de sécurité selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'élément de sécurité est sélectionné dans le groupe constitué par: les fils de sécurité, les films de sécurité, les fibres de sécurité, les bandes, bandeaux ou rubans de sécurité, les feuilles de sécurité, les papiers de sécurité, les planchettes de sécurité, les patches de sécurité, les étiquettes de sécurité, les transferts de sécurité, les stratifiés de sécurité et les inserts de sécurité.
- [Revendication 17] Kit comprenant une combinaison selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que la combinaison est fournie dans un seul récipient ou aliquotée dans plusieurs récipients ou caractérisé en ce que les composants de la combinaison sont fournis dans des récipients séparés.

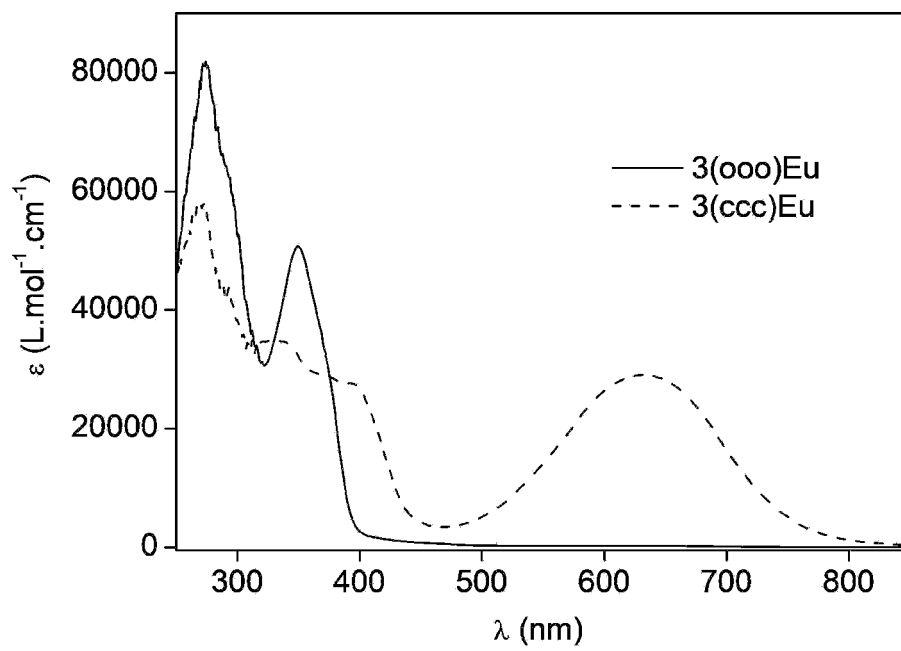
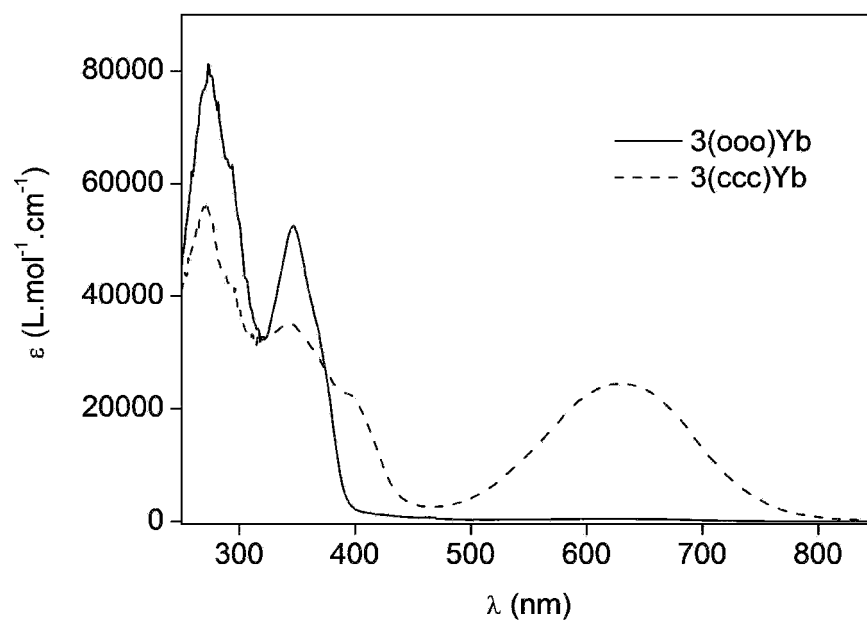
[Fig. 1]



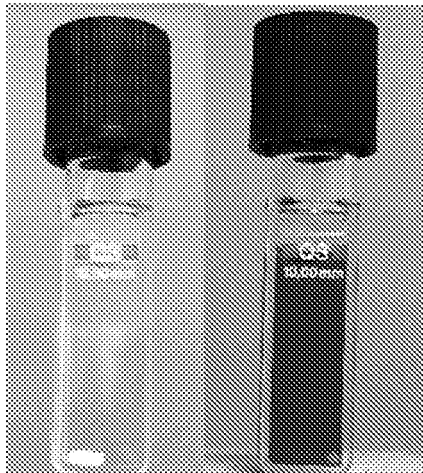
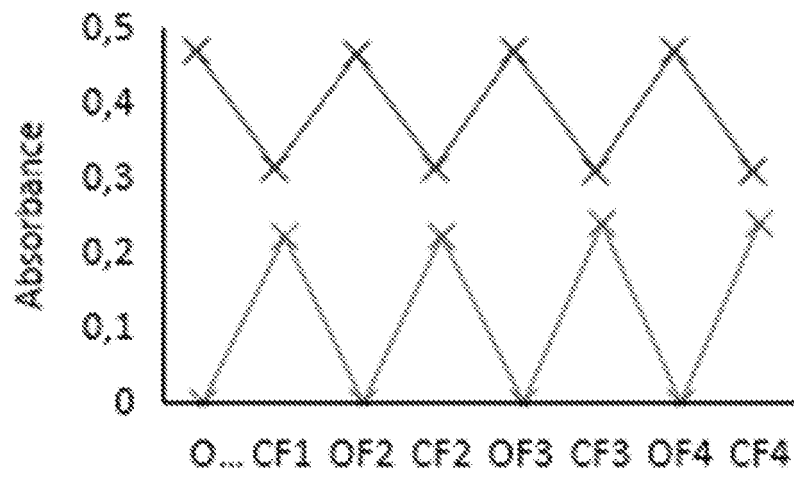
[Fig. 2]



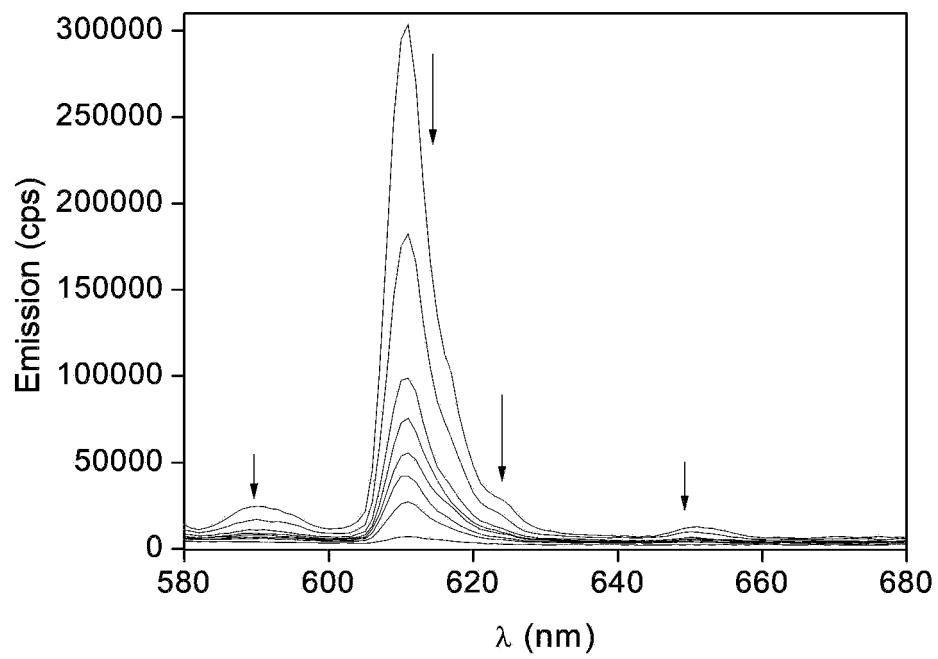
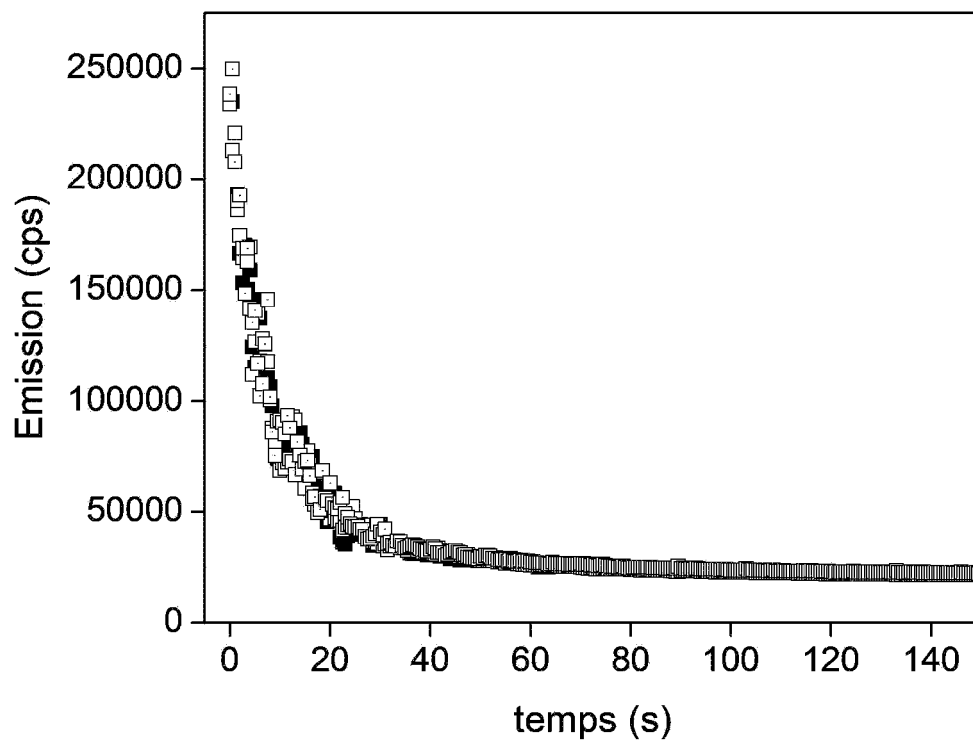
[Fig. 3]

A**B**

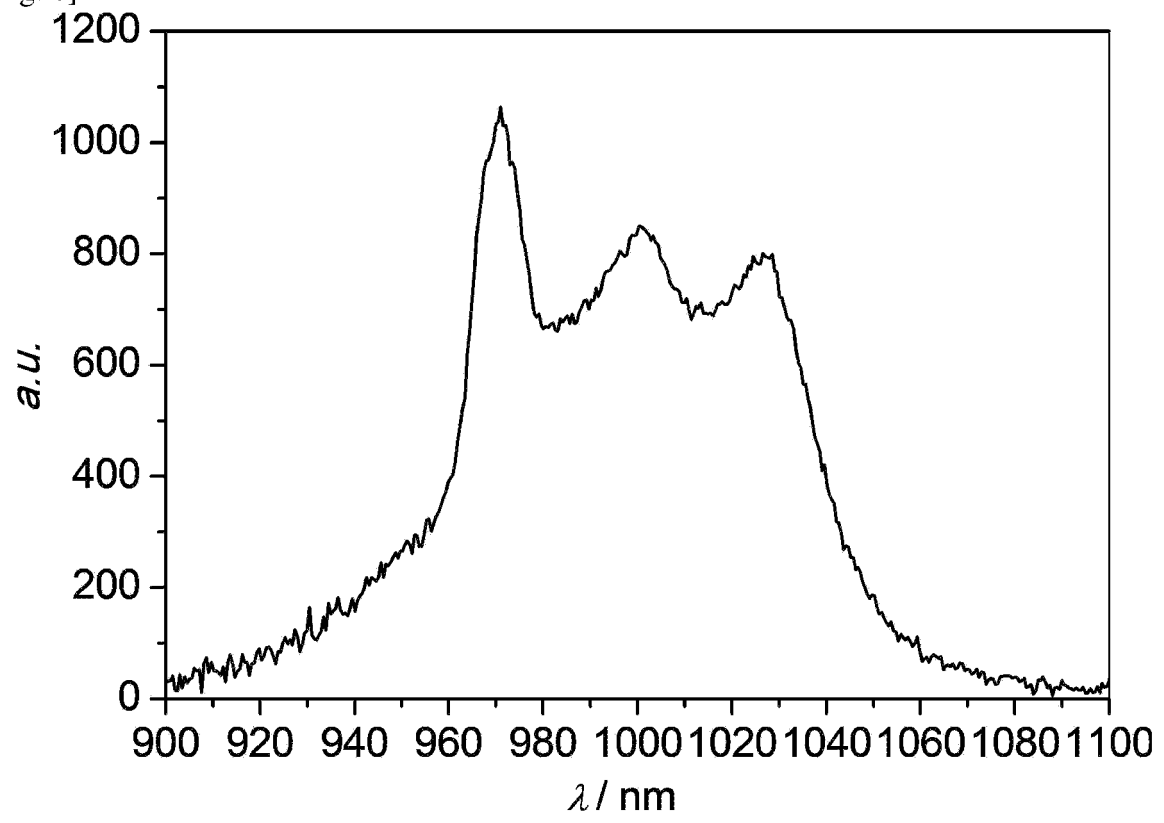
[Fig. 4]

A**B**

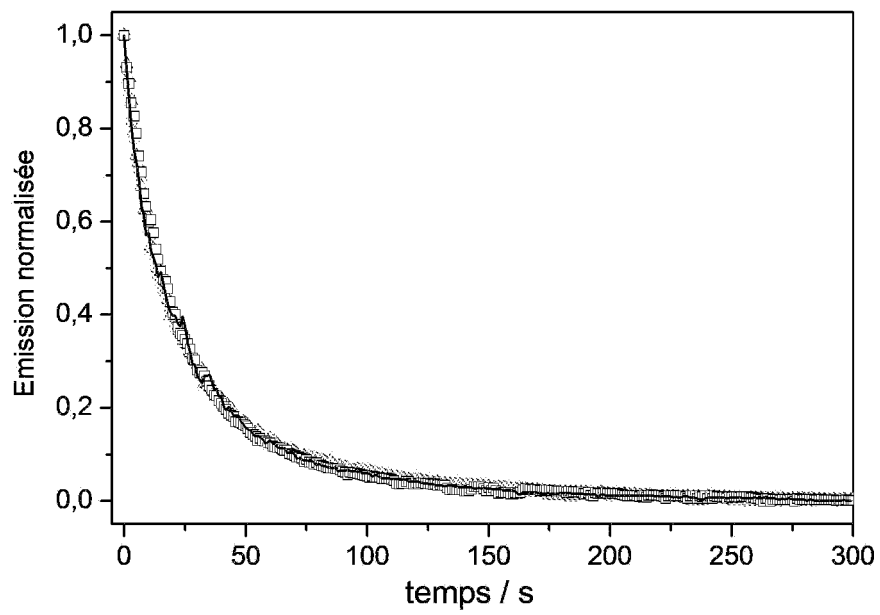
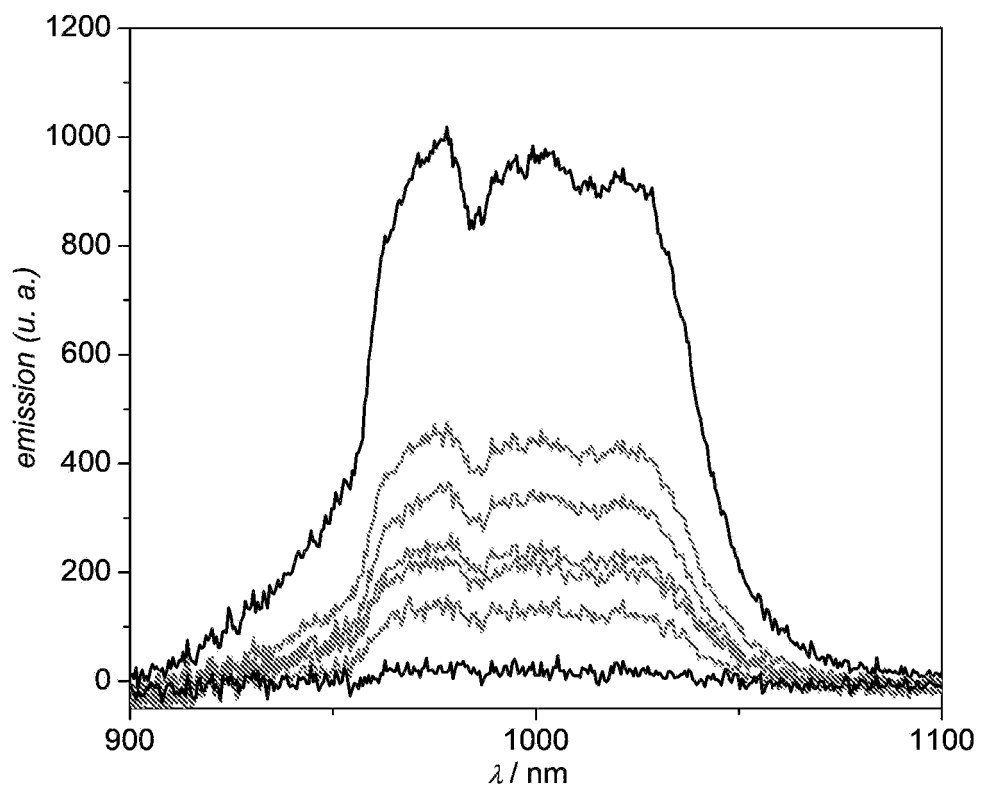
[Fig. 5]

A**B**

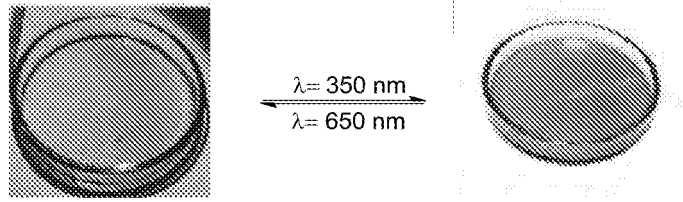
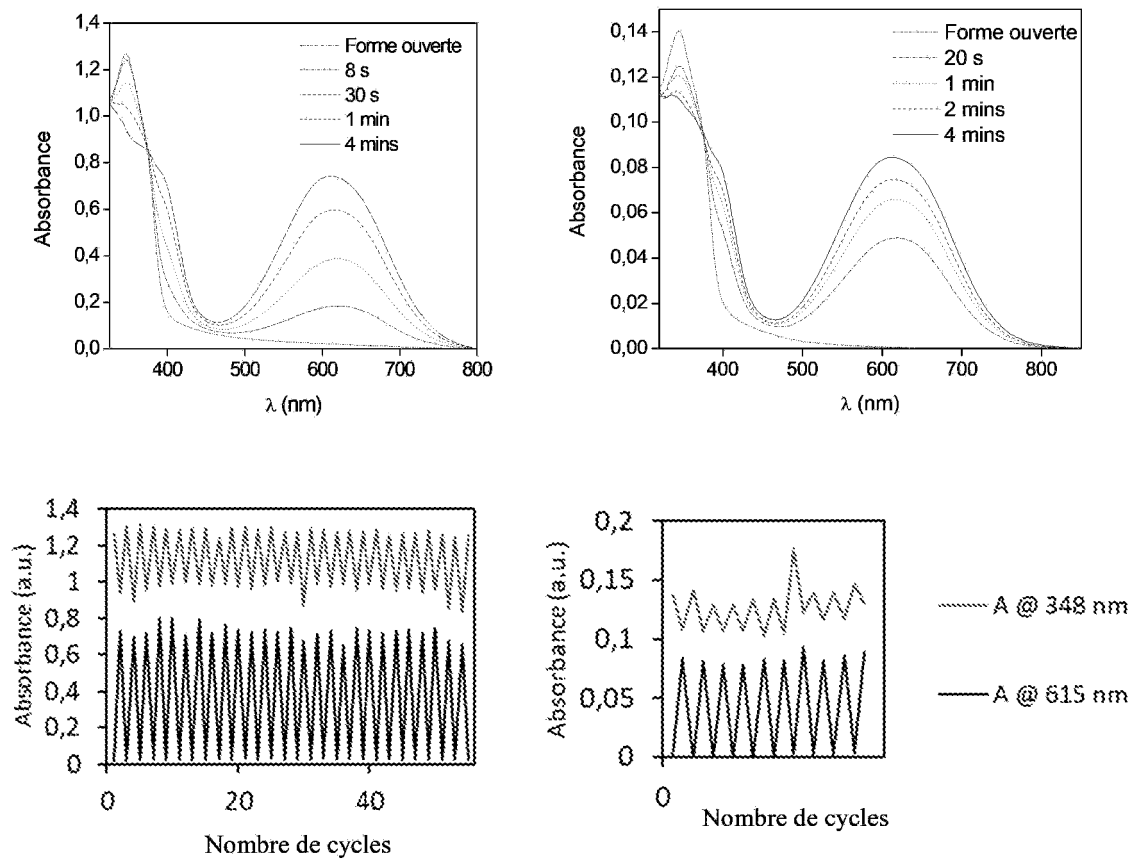
[Fig. 6]



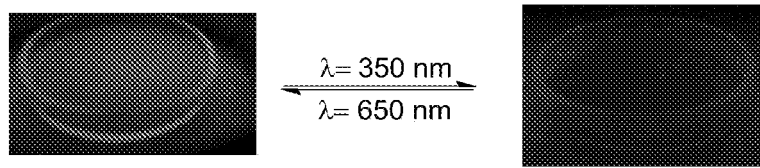
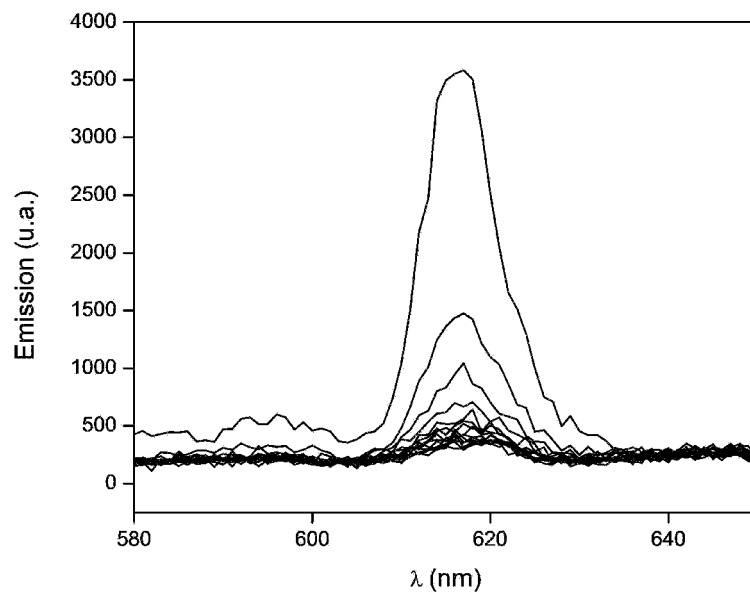
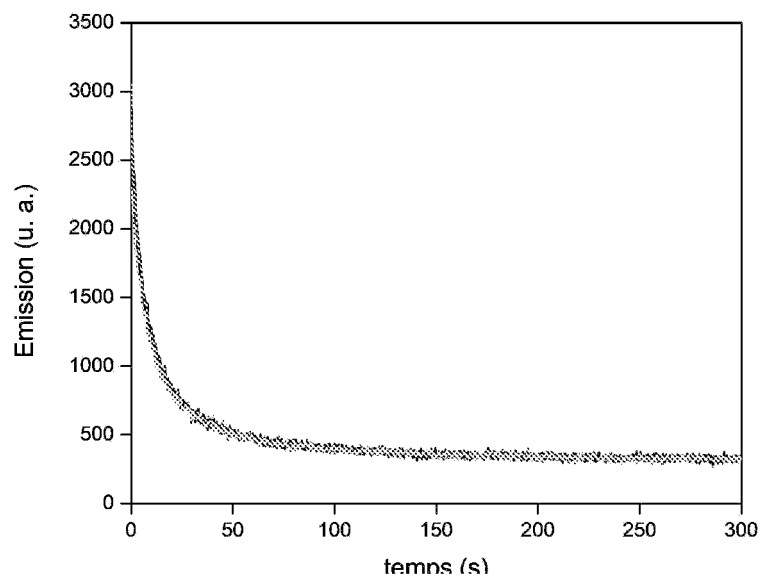
[Fig. 7]

A**B**

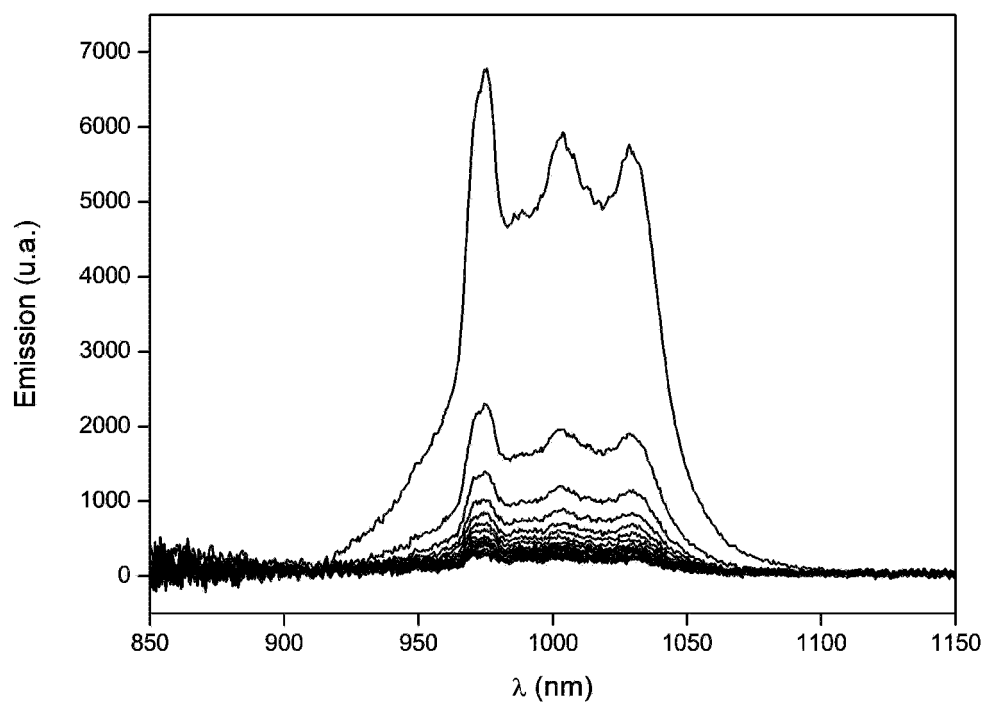
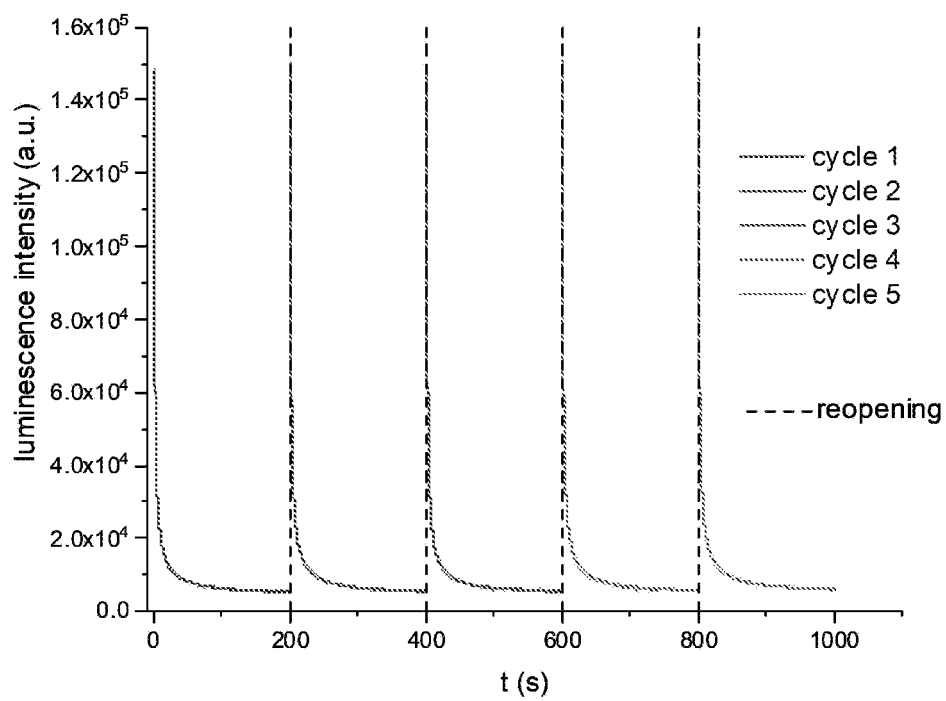
[Fig. 8]

A**B**

[Fig. 9]

A**B****C**

[Fig. 10]

A**B**

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 879013
FR 1911472

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2012/120175 A1 (UNIV VALLADOLID [ES]; MARTIN GIL JESUS [ES] ET AL.) 13 septembre 2012 (2012-09-13) * page 11 lignes 1-2, abstract *	1-17	C07F5/00 C09K11/06 B42D25/00
A	US 2009/145328 A1 (MIROCHNIK ANATOLIY GRIGOR EVICH [RU] ET AL) 11 juin 2009 (2009-06-11) * table 1 page 4, paragraphe [0003] *	1-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07F C09D H05B C09K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 juillet 2020		Bourghida, E	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
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 bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1911472 FA 879013**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08-07-2020**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2012120175 A1	13-09-2012	ES 2388091 A1	08-10-2012
		WO 2012120175 A1	13-09-2012

US 2009145328 A1	11-06-2009	RU 2373211 C2	20-11-2009
		US 2009145328 A1	11-06-2009
