

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 11.09.12.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.03.14 Bulletin 14/11.

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 :

71 Demandeur(s) : CNRS - CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE — FR et INSA - INSTI-
TUT NATIONAL DE SCIENCES APPLIQUEES — FR.

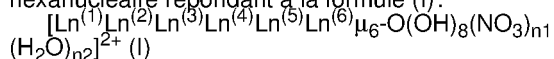
72 Inventeur(s) : CALVEZ GUILLAUME, LE NATUR
FRANCOIS et GUILLOU OLIVIER.

73 Titulaire(s) : CNRS - CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE, INSA - INSTITUT
NATIONAL DE SCIENCES APPLIQUEES.

74 Mandataire(s) : CABINET PATRICE VIDON.

54 PROCEDE DE MARQUAGE D'AU MOINS UN MATERIAU COMPRENANT UNE MATRICE SOLIDE OU LIQUIDE,
ORGANIQUE OU MINERALE, ET MATERIAU CORRESPONDANT.

57 L'invention concerne un procédé de marquage d'au
moins un matériau comprenant une matrice solide ou li-
quide, organique ou minérale, comprenant au moins une
étape consistant à y incorporer au cours de sa fabrication au
moins un composé à base d'au moins une terre rare lumi-
nescente selon une concentration rendant ce composé dé-
tectable sous irradiation UV dans ledit matériau. Selon
l'invention, ledit composé comprend au moins un complexe
hexanucléaire répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

les Ln⁽ⁱ⁾ représentent des ions de terres rares identiques
ou différents choisis dans le groupe constitué par les ions de
Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y ;
n₁ est un entier compris entre 0 et 6 ; et
n₂ est un entier compris entre 0 et 14.



Procédé de marquage d'au moins un matériau comprenant une matrice solide ou liquide, organique ou minérale, et matériau correspondant.

1. Domaine de l'invention

5 Le domaine de l'invention est celui du marquage des matériaux comprenant une matrice solide ou liquide, organique ou minérale. La matrice en question pourra notamment être constituée par une matière plastique pour la fabrication de différents objets, par un mortier, une phase minérale pour pelliculage de médicament, un vernis, une peinture ou une colle, cette liste n'étant pas exhaustive. Plus précisément,
10 l'invention concerne un procédé de marquage de tels matériaux permettant leur identification par voie optique.

2. Art antérieur

Les matériaux à base de matrices solides ou liquides, organiques ou minérales,
15 sont abondamment utilisés pour fabriquer quantités d'articles, notamment industriels, dont il est souvent souhaitable de pouvoir déterminer ultérieurement la provenance et/ou l'authenticité. Une telle identification s'avère nécessaire notamment pour organiser la traçabilité de tels articles ou encore pour les différencier d'éventuelles contrefaçons.

La contrefaçon est actuellement un problème majeur pour de nombreuses
20 industries à l'encontre desquelles elle provoque un manque à gagner considérable. De très nombreux domaines économiques sont touchés par ce fléau. Au-delà de l'industrie du luxe et de l'industrie de la cosmétique, traditionnellement ciblées par les contrefacteurs, cette activité touche maintenant également des domaines aussi variés que l'industrie automobile, la pharmacie et l'alimentation. Ces contrefaçons peuvent
25 ainsi soulever des problématiques de sécurité et de santé publique.

De nombreux industriels sont donc à la recherche de procédés de marquage efficaces des produits qu'ils mettent sur les marchés et/ou des emballages utilisés pour conditionner ceux-ci. Cette demande est notamment importante pour les matériaux réalisés à partir de matrices polymériques, thermoplastiques ou thermodurcissables, qui
30 constituent les matériaux de base de nombreux articles et substances.

On connaît dans l'état de la technique de nombreux procédés de marquage de matériaux.

Les procédés les plus sécurisés mettent notamment en œuvre des hologrammes imprimés sur les produits à marquer ou des encres spéciales. Certains procédés mettent également en œuvre un marquage utilisant l'ADN. Ces techniques impliquent toutefois des coûts de mise en œuvre élevés et ne peuvent, de ce fait, qu'être réservées aux produits à haute valeur ajoutée. Pour nombre de produits industriels fabriqués en grande quantité, il est par contre économiquement inenvisageable d'y recourir.

D'autres techniques utilisant les propriétés optiques des terres rares ont été mises au point. Les demandes de brevet WO 2008/034865 et WO 2008/148792 décrivent des procédés de marquage de matrices minérales ou organiques. Ces techniques consistent à disperser des composés marqueurs photoluminescents dans des matrices soit minérales, soit organiques. Ces composés marqueurs photoluminescents comprennent au moins une terre rare photoluminescente liée à un ligand organique. Toutefois, ces documents ne décrivent que des marqueurs constitués de structures dans lesquelles les sites métalliques sont mononucléaires. Au sein de ces marqueurs, il est possible d'introduire différentes terres rares. Des exemples de marqueurs photoluminescents comportant 2, 3, 4 ou 13 ions terres rares différentes sont brièvement cités mais aucun d'entre eux ne présente de site métallique poly-nucléaire. Il n'existe en fait que très peu de composés poly-nucléaires à base de terres rares. De plus, tous les composés existants sont difficilement solubles et extrêmement instables, notamment en présence d'humidité. Par ailleurs, la plupart de ces composés sont synthétisés à partir de composés très dangereux, tels que les perchlorates de terres rares, et ne sont donc pas compatibles avec les exigences de « chimie verte » qui s'imposent de plus en plus dans le monde industriel. Le rendement de synthèse est également très faible, et donc économiquement inintéressant. Pour toutes ces raisons, les marqueurs photoluminescents à base d'entités poly-nucléaires de terres rares sont inutilisables à l'échelle industrielle.

3. Objectifs de l'invention

L'invention a notamment pour objectif de pallier ces inconvénients de l'art antérieur.

L'objet de la présente invention est de proposer, dans au moins un mode de réalisation, un procédé de marquage de matériaux réalisés à base de matrices solides ou liquides, organiques ou minérales, en vue de leur éventuelle authentification ultérieure.

Un autre objectif de la présente invention est de proposer, dans au moins un mode de réalisation, un tel procédé qui soit simple et peu coûteux à mettre en œuvre.

Encore un autre objectif de l'invention est de proposer un tel procédé mettant en œuvre des composés de marquage dont l'insertion dans la matrice hôte ne modifie pas les propriétés de celle-ci.

Un objectif de la présente invention est ainsi de proposer, dans au moins un mode de réalisation, un tel procédé mettant en œuvre des composés de marquage chimiquement suffisamment inertes vis-à-vis de la matrice pour que leur introduction dans celle-ci ne pose pas de problème de compatibilité avec celle-ci.

Un autre objectif de la présente invention est de décrire, dans au moins un mode de réalisation, un tel procédé de marquage facilement et rapidement évolutif, c'est-à-dire pouvant mettre en œuvre un très grand nombre de composés de marquage structurellement très proches mais présentant des signatures optiques aisément différenciables, de façon à autoriser un marquage différencié des articles et produits réalisés grâce auxdits matériaux à base de matrices organiques ou minérales, solides ou liquides, les constituant, en fonction par exemple du lot de fabrication, de la date de fabrication, du client ou de l'application visée.

Encore un autre objectif de l'invention est de divulguer, dans au moins un mode de réalisation, un tel procédé qui mette en œuvre des composés invisibles à l'œil nu, une fois insérés dans la matrice.

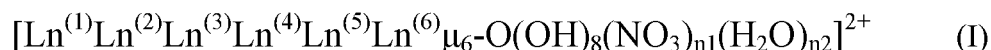
Egalement un autre objectif de l'invention est de divulguer, dans au moins un mode de réalisation, un tel procédé qui soit compatible avec les exigences de « chimie verte ».

4. Exposé de l'invention

Ces objectifs, ainsi que d'autres qui apparaîtront par la suite, sont atteints à l'aide d'un procédé de marquage d'au moins un matériau comprenant une matrice solide ou liquide, organique ou minérale, comprenant au moins une étape consistant à y

incorporer au cours de sa fabrication au moins un composé à base d'au moins une terre rare luminescente selon une concentration rendant ce composé détectable sous irradiation UV dans ledit matériau.

Selon l'invention, ledit matériau est caractérisé en ce que ledit composé
5 comprend au moins un complexe hexa-nucléaire répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

les $\text{Ln}^{(i)}$ représentent des ions de terres rares identiques ou différents choisis dans
10 le groupe constitué par les ions de Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y
 n_1 est un entier compris entre 0 et 6;
 n_2 est un entier compris entre 0 et 14.

Selon un tel procédé, les composés marqueurs sont constitués par des complexes
comprenant six ions terre rare dont au moins un est photoluminescent, identiques ou
15 différents, lesdits complexes étant simplement mélangés à la matrice organique ou
minérale, solide ou liquide à la base du matériau à marquer. Un tel mélange n'implique
aucune interaction chimique, ionique ou covalente, avec la matrice elle-même et ne
conduit à aucune modification des caractéristiques spectrophotométriques desdits
composés marqueurs et à aucune modification significative des propriétés physico-
20 chimiques de la matrice. De tels composés marqueurs sont aussi chimiquement
suffisamment inertes pour que leur introduction dans la matrice ne pose pas de
problème de compatibilité avec d'autres composés présents dans les matériaux à base de
matrice organique, tels que notamment les colorants et plus généralement tout type
d'adjuvant. Ainsi les propriétés physico-chimiques du matériau ne sont pas affectées par
25 un tel marquage et le procédé industriel de fabrication des produits à marquer ne s'en
trouve pas modifié.

Egalement selon l'invention, les complexes hexa-nucléaires à base d'une ou
plusieurs terres rares différentes permettent de composer une multitude de signatures
photoluminescentes (pour une excitation à une longueur d'onde donnée), ces complexes
30 possédant par ailleurs les mêmes propriétés chimiques. Les composés marqueurs
constitués d'un ou plusieurs complexes hexa-nucléaires utilisables dans le cadre de la

présente invention sont donc très nombreux et peuvent donc être régulièrement ou aléatoirement changés, rendant de ce fait, la copie des matériaux marqués quasi impossible pour les contrefacteurs. De plus, l'intégration de différents ions terres rares dans les composés marqueurs, via l'utilisation d'au moins deux complexes homo-nucléaires ou d'au moins un complexe hétéro-nucléaire élargit grandement la gamme de signatures possibles, par rapport aux marqueurs selon les demandes de brevet WO 2008/034865 et WO 2008/148792. Le nombre élevé de combinaisons possibles de marqueurs selon l'invention et donc de signatures optiques correspondantes complexifie en outre la contrefaçon de la signature par des tiers, rendant le marquage et l'authentification des produits marqués par le procédé selon l'invention d'autant plus fiable.

Les complexes hexa-nucléaires selon l'invention sont suffisamment photoluminescents sous UV pour pouvoir être utilisés en très faibles concentrations afin d'être détectés, par spectrophotométrie. Ces composés sont donc aisés à mettre en évidence dans le cadre d'un contrôle de routine, puisqu'ils sont photoluminescents sous irradiation UV. Ils présentent l'avantage d'être invisibles en l'absence de rayonnement UV, une fois inclus dans le matériau et nécessitent alors l'utilisation d'un dispositif, comme une lampe UV, pour être détectés. Pour certains d'entre eux, ces complexes seront suffisamment photoluminescents, sous irradiation UV, pour pouvoir être détectés, le cas échéant, à l'œil nu. Le fait de pouvoir détecter la photoluminescence sous UV à l'œil nu permet de limiter considérablement le coût de l'identification des produits marqués selon le procédé de l'invention. L'utilisation de tels marqueurs en très faibles quantités permet aussi de ne pas modifier les propriétés, notamment rhéologiques, mécaniques ou thermiques du matériau ainsi marqué.

Les transitions électroniques pour les terres rares se situent entre niveaux discrets et cela se traduit par des absorptions et des émissions de lumière à caractère fortement monochromatique.

Dans le domaine de l'absorption, certaines terres rares trivalentes permettent l'obtention de colorations très particulières mises à profit dans l'industrie du verre et de la céramique où les terres rares entrent dans la composition des pigments.

Au niveau de l'émission, les applications se sont développées, en liaison avec la disponibilité industrielle des terres rares à des puretés suffisantes : télévision couleur, éclairage fluorescent et radiographie médicale notamment. Une grande variété d'émissions peut être obtenue en fonction de la nature de la terre rare mise en jeu et des positions respectives des niveaux d'énergie excités ou fondamentaux. Suivant l'élément terre rare choisi, l'émission lumineuse est localisée dans le proche ultra-violet comme pour le cérium, le visible (rouge pour l'euporium, orange pour le samarium, vert pour le terbium, jaune pour le dysprosium, bleu pour le thulium), ou le proche infra-rouge comme pour le néodyme, l'holmium, l'ytterbium ou l'erbium.

A titre de précision, on entend par « complexe homo-hexanucléaire » un complexe comprenant au sein de la même molécule 6 ions de la même terre rare. De la même façon, on entend par « complexe hétéro-hexanucléaire » un complexe comprenant au sein de la même molécule 6 ions d'au moins deux terres rares différentes.

Selon l'invention, le procédé de marquage d'une matrice minérale ou organique, solide ou liquide, peut se faire :

- par le mélange à la matrice d'au moins deux complexes homo-hexanucléaires, chacun comportant une terre rare luminescente différente ; et/ou,

- par le mélange à la matrice d'au moins un complexe hétéro-hexanucléaire comprenant donc entre deux et six terres rares luminescentes différentes.

En effet, la distance entre les ions varie selon l'appartenance des ions à un même complexe ou à des complexes différents. En toute logique, les ions appartenant au même complexe sont plus proches que ceux appartenant à des complexes différents. Les interactions entre les ions dépendant de la distance entre les noyaux, le spectre d'émission produit par deux ions appartenant au même complexe est différent de celui émis par ces mêmes ions lorsqu'ils appartiennent chacun à des complexes différents. Ce paramètre contribue à limiter les possibilités de contrefaçon par un tiers désireux de reproduire le complexe photoluminescent pour imiter des produits marqués par le procédé selon l'invention.

Le phénomène désigné sous le terme de contraction lanthanidique influe considérablement sur le procédé de synthèse des complexes et leur stabilité. Par

conséquent, le procédé de fabrication de ces composés hexanucléaires à base de terre rare luminescente est particulièrement délicat et requiert une grande expertise.

Dans la description qui va suivre, on considère que les ions sont proches lorsque la distance qui les sépare est inférieure ou égale à 6 angströms (Å).

5 Dans un mode de réalisation préféré, ledit composé comprend au moins deux complexes homo-hexanucléaires, chacun desdits complexes répondant à la formule (I) dans laquelle les $\text{Ln}^{(i)}$ sont identiques, les $\text{Ln}^{(i)}$ d'un complexe étant différents des $\text{Ln}^{(i)}$ de l'autre complexe. Ce mode de réalisation particulier permet de concevoir des marqueurs dont la signature optique est différente de celle d'un complexe hétéro-
10 hexanucléaire à base des mêmes terres rares. Ce phénomène s'explique par le fait que la distance entre deux ions est différente selon qu'ils appartiennent au même complexe ou à des complexes différents. Ainsi, bien que le marqueur soit formulé sous la forme d'une seule phase cristalline, la contrefaçon du marquage selon l'invention est rendue plus ardue du fait de l'influence de la distance entre ions terres rares sur le spectre
15 d'émission.

Dans un autre mode de réalisation préféré, ledit composé comprend au moins un complexe hétéro-hexanucléaire répondant à la formule (I) dans laquelle les $\text{Ln}^{(i)}$ sont différents. Ce mode de réalisation présente l'avantage de pouvoir former une multitude de signatures optiques différentes, en combinant de diverses manières les ions terres
20 rares. Il est en effet possible de composer « à façon » différents complexes photoluminescents hexanucléaires en combinant entre 2 et 6 ions terres rares différents, parmi tous les ions de terres rares disponibles, au sein du même complexe hexanucléaire. De même que pour les complexes homo-hexanucléaires, le spectre d'émission dépend également de la distance entre les ions. Cette particularité devient
25 d'autant plus intéressante lorsque le marquage du matériau met en jeu différents marqueurs hexanucléaires. Cela permet non seulement d'élargir la gamme de signatures optiques disponibles pour authentifier un produit, mais également de renforcer le caractère unique et difficilement reproductible de chaque marquage.

Avantageusement, ledit au moins un complexe de formule (I) est solvaté par un
30 solvant choisi dans le groupe constitué par les polyols et les polyéthers. Les inventeurs ont en effet découvert que les complexes hexanucléaires à base de terre rare se solvotent

particulièrement bien et sont stables à long-terme dans les polyols et les polyéthers. De plus, ces composés sont peu coûteux et leur manipulation est peu dangereuse pour un opérateur. Ils sont donc particulièrement appropriés pour le marquage de produits fabriqués à grande échelle.

De préférence, ledit solvant est l'éthylène glycol. Les inventeurs ont en effet découvert que les complexes hexanucléaires à base de terres rares sont particulièrement stables et solubles dans l'éthylène glycol. De plus, ce solvant est peu polluant et peu coûteux à produire. Il est également facilement disponible. Cette caractéristique contribue à rendre le procédé selon l'invention plus économique, moins dangereux à manipuler et moins polluant par rapport aux techniques de l'art antérieur. Enfin, l'éthylène glycol réagit peu et est facilement incorporable à différents types de matrices, organiques ou minérales, solides ou liquides.

Dans un mode de réalisation préféré, les $\text{Ln}^{(i)}$ sont choisis dans le groupe constitué par Eu, Tb, Y, Dy, Ho, Er, Gd.

Avantageusement, ledit composé comprend des complexes répondant à la formule (I) liés par des ligands organiques de type carboxylate insaturé. Ces ligands insaturés sont particulièrement avantageux car ils permettent d'amplifier le phénomène de photoluminescence des ions proches les uns des autres grâce à la présence de doubles liaisons. Les ligands jouent alors le rôle d'antennes.

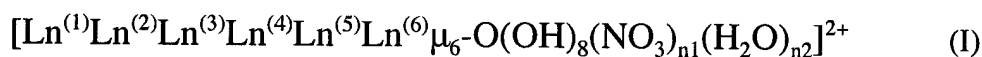
De préférence, lesdits ligands organiques sont choisis dans le groupe constitué par les ions phtalate, isophtalate, téréphtalate, trimesate, trimellitate, pyromellitate, mellitate.

De manière avantageuse, ladite concentration du composé marqueur dans la matrice est comprise entre 1 gramme par tonne et 50 grammes par tonne de matrice. Le procédé selon l'invention permet donc de marquer de grandes quantités de matériau en n'utilisant que de très faibles quantités de marqueurs. Ainsi, le procédé de marquage selon l'invention est particulièrement économique. De plus, il n'est pas utile de modifier la ligne de production de la matrice minérale ou solide, liquide ou organique, permettant de fabriquer les produits. Par ailleurs, la faible quantité de marqueurs à mettre en œuvre permet de limiter le gaspillage de réactifs et la pollution engendrée par l'utilisation de ces marqueurs. Le procédé selon l'invention est donc simple à mettre en œuvre et

compatible avec les exigences de chimie verte recherchées par la plupart des industriels, les institutions et les consommateurs.

Dans un mode de réalisation avantageux, ledit composé à base d'au moins une terre rare luminescente est incorporé dans ladite matrice par dilutions successives. Le procédé de marquage selon l'invention est donc particulièrement simple à mettre en œuvre puisqu'il ne nécessite aucun savoir-faire particulier ni aucun équipement spécifique pour son implémentation.

L'invention a également pour objet un matériau à base d'une matrice solide ou liquide, organique ou minérale, caractérisé en ce qu'il intègre au moins un traceur luminescent constitué par un composé à base d'au moins un ion terre rare luminescent selon une concentration rendant ce composé détectable sous irradiation UV, ledit composé comprenant au moins un complexe hexanucléaire répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

les $\text{Ln}^{(i)}$ représentent des ions de terres rares identiques ou différents choisis dans le groupe constitué par les ions de Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y

n_1 est un entier compris entre 0 et 6,

n_2 est un entier compris entre 0 et 14.

Les composés de marquage hexanucléaires photoluminescents à base de terres rares constituent donc des traceurs permettant de marquer tout matériau à base d'une matrice organique ou minérale, solide ou liquide. Ils permettent donc l'authentification ultérieure dudit matériau même après un temps long d'utilisation. De plus, le très grand nombre de combinaisons possibles permet de concevoir des signatures optiques uniques, spécifiques d'un produit ou d'une société. Le spectre d'émission, et donc la signature optique, dépendant de la distance entre les ions en présence, il est impossible pour un tiers de déterminer le nombre et la nature des espèces chimiques contenues dans le complexe, et par conséquent, de reproduire la signature d'un produit dans le but de le

contrefaire. L'authentification du produit marqué par le procédé selon l'invention est donc d'autant plus fiable.

Avantageusement, ledit au moins un complexe de formule (I) est solvato par un solvant choisi dans le groupe constitué par les polyols et les polyéthers. Jusqu'à présent, les complexes photoluminescents hexanucléaires de terres rares étaient difficilement utilisables dans les matrices liquides de par leur mauvaise stabilité en milieu humide et leur faible solvabilité. Les inventeurs ont en effet découvert que les complexes hexanucléaires à base de terres rares et photoluminescents sont particulièrement solubles et stables dans les polyols et les polyéthers. De plus, ces solvants sont peu coûteux, facilement disponibles et peu dangereux. Ils sont donc particulièrement adaptés à l'exploitation industrielle.

Selon une variante, le composé marquant le matériau comprend des complexes répondant à la formule (I) liés par des ligands organiques de type carboxylate insaturé, ledit ligand étant préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les ions phthalate, isophthalate, téréphthalate, trimésate, trimellitate, pyromellitate, mellitate.

Avantageusement, la concentration du composé marqueur dans le matériau est comprise entre 1 gramme par tonne et 50 grammes par tonne de matrice.

5. Liste des figures

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description suivante d'un mode de réalisation préférentiel, donné à titre de simple exemple illustratif et non limitatif, et des dessins annexés, parmi lesquels :

- la figure 1 présente des structures de différentes compositions à base de complexes hexanucléaires incorporant des terres rares photoluminescentes selon l'invention ;
- la figure 2 est un graphique présentant les résultats des analyses spectrophotométriques de chaque composition représentée à la figure 1.

6. Description d'un mode de réalisation de l'invention

Le principe général de l'invention repose sur le marquage de matériaux comprenant une matrice organique ou minérale, solide ou liquide, par des complexes

hexanucléaires à base de terres rares. Les terres rares possèdent d'excellentes propriétés chimiques et optiques, les rendant très intéressantes pour la conception de matériaux en imagerie médicale. Dans la présente invention, leurs propriétés optiques uniques sont exploitées pour concevoir des marqueurs photoluminescents « à façon », c'est à dire des marqueurs photoluminescents pouvant servir de signature optique notamment pour authentifier un produit et détecter très simplement les éventuelles contrefaçons ou encore pour assurer sa traçabilité. En d'autres termes, il s'agit de concevoir des complexes hexanucléaires à base de terres rares qui, lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement UV, présentent un spectre d'émission qui leur est propre. Grâce au très grand nombre de combinaisons disponibles, il est possible de concevoir un grand nombre de signatures optiques, toutes uniques, permettant d'authentifier de manière certaine les produits fabriqués avec les matériaux dans lesquels le composé photoluminescent est incorporé.

6.1) Fabrication d'un complexe hexanucléaire à base d'ions terre rare.

On prépare 10 mL d'une solution à la concentration finale d'1 mol.L⁻¹ d'un mélange de nitrates de terres rares, dans 9 volumes d'éthanol et 1 volume d'eau. A cette solution d'ions terres rares, on ajoute, sous agitation vigoureuse une solution aqueuse de soude à 0.5 mol.L⁻¹ goutte à goutte. Il est très important de contrôler l'ajout de la solution de soude à la solution d'ions terres rares. De préférence, on ajoute une goutte de soude toutes les 30 secondes environ. Le précipité ainsi formé est récupéré, rincé à l'éthanol, filtré puis séché à l'air. Le précipité sec est ensuite analysé par micro-analyse par EDS et par diffraction des rayons X sur poudre. Le filtrat, quant à lui, est recyclé par une précipitation des hydroxydes de terres rares. A titre d'exemple, on obtient un rendement de 23% pour la synthèse d'un complexe hexanucléaire à base de Dy³⁺ et Er³⁺, pour lequel on a ajouté 50 gouttes de solution de soude.

Le tableau 1 ci-dessous résume divers exemples de compositions du mélange initial d'ions terres rares, pour la synthèse de complexes hexanucléaires.

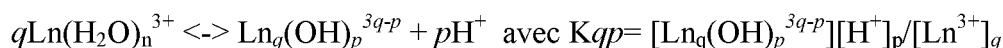
Tableau 1 - Exemple de composés hexanucléaires photoluminescents incorporant des terres rares.

Composition qualitative du mélange d'ions terres rares	Proportion relative de chaque ion dans le mélange d'ions terres rares, exprimée en % molaire				
Y-Tb-Eu	50/25/25				
Y-Tb	10/90	20/80	50/50	80/20	90/10
Eu-Tb	10/90	20/80	50/50	80/20	90/10
Gd-Tb	10/90	20/80	50/50	80/20	90/10
Tb-Dy	10/90	20/80	50/50	80/20	90/10
Dy-Ho	10/90	20/80	50/50	80/20	90/10
Ho-Er	10/90	20/80	50/50	80/20	90/10
Er-Tm	10/90	20/80	50/50	80/20	90/10
Tm-Yb	10/90	20/80	50/50	80/20	90/10
Ho-Yb	10/90	20/80	50/50	80/20	90/10

La synthèse des complexes hexanucléaires selon l'invention est donc peu couteuse. Par ailleurs, les réactifs permettant de produire ces complexes hexanucléaires sont peu dangereux à manipuler. Le recyclage du filtrat permet également de limiter les pertes. La réaction de synthèse des complexes hexanucléaires se fait en milieu aqueux. Enfin, toutes ces caractéristiques sont compatibles avec les principes de la chimie verte, à savoir un recyclage des déchets et l'utilisation de réactifs peu polluants et peu dangereux.

6.2) Solvation d'un complexe hexanucléaire.

Le principal problème de la solvation des complexes hexa-nucléaires provient de leur très grande sensibilité à l'humidité. En effet, les composés hexanucléaires sont classiquement obtenus par hydrolyse selon la réaction suivante :



Le taux d'hydratation, égal au nombre de OH⁻/ nombre de Ln³⁺, est d'environ 1.67. En présence d'humidité, l'hydrolyse des composés hexanucléaires se poursuit donc pour conduire à l'hydroxyde correspondant (taux d'hydratation de 3). De fait, cette grande

sensibilité à l'humidité impose de nombreuses contraintes pour manipuler ces composés. Elle rend par ailleurs impossible leur utilisation en solution.

Les inventeurs ont découvert que les complexes hexanucléaires de terres rares sont très solubles dans l'éthylène glycol et plus généralement les polyols. Des résultats similaires ont été démontrés avec le glycérol, solvant moins toxique que l'éthylène glycol. Le procédé de synthèse tel que décrit au point 6.1 suivi d'une solubilisation dans l'éthylène glycol permet donc de protéger les composés hexanucléaires contre l'humidité et de pouvoir les utiliser comme réactifs en solution. Par exemple, un complexe hexanucléaire à base d' Eu^{3+} peut se conserver, dilué volume à volume, pendant au moins 24h dans un mélange éthylène glycol/éthanol alors qu'à l'état solide, ce même composé se dégrade très rapidement. Dilué dans 10 volumes d'éthanol, ce même composé se conserve également au moins 24h et peut être alors utilisé pour réagir avec d'autres espèces.

6.3) Exemple de préparation d'un composé de complexes hexanucléaires d'Europium liés par des ligands téréphtalate par synthèse directe.

On prépare un complexe hexanucléaire à base d'euporium conformément au procédé décrit au point 6.1. Le complexe ainsi obtenu est ensuite dissous dans de l'éthylène glycol, afin d'obtenir une solution d'éthylène glycol saturée. A 15 mL de cette solution d'éthylène glycol, saturée en complexe hexanucléaire d'Europium hydraté, on ajoute lentement 10 mL d'une solution d'acide téréphtalique dissous dans du DMF à la concentration de 0.03 mol.L^{-1} . L'ensemble est ensuite chauffé à 120°C pendant une nuit, ce qui permet la précipitation du composé final à base de complexes hexanucléaires. Une fois la solution refroidie, on récupère le précipité, le rince à l'acétonitrile puis le sèche. Le précipité sec est ensuite caractérisé structuralement par diffraction des rayons X sur poudre. Les données cristallographiques correspondant à ce composé sont : système triclinique, groupe d'espace $P-1(n^2)$ avec $a = 10.49\text{\AA}$, $b = 11.53\text{\AA}$, $c = 12.36\text{\AA}$, $\alpha = 86.87^\circ$, $\beta = 114.27^\circ$ et $\gamma = 71.62^\circ$.

6.4) Comparaisons de plusieurs composés marqueurs selon l'invention

On prépare, selon le procédé décrit au point 6.3, différents composés marqueurs à base de complexes hexanucléaires de terres rares selon l'invention, à savoir :

- un mélange (1) constitué d'un premier composé obtenu par la réaction de complexes homo-hexanucléaires de Tb^{3+} liés par un ligand téréphtalate et d'un second composé obtenu par la réaction de complexes hexanucléaires d' Eu^{3+} avec le même ligand téréphtalate, ledit mélange étant constitué de 50 % molaire du premier composé et de 50 % molaire du second composé ;
- un composé (2) obtenu par la réaction de complexes hétéro-hexanucléaires à base d' Eu^{3+} et de Tb^{3+} en proportions molaires équivalentes (50/50) avec le même ligand téréphtalate ;
- un composé (3) obtenu par la réaction de 50 % de complexes homonucléaires de Tb^{3+} et de 50 % de complexes homonucléaires d' Eu^{3+} avec le même ligand téréphtalate.

Ces mélange et composés, schématisés à la figure 1, présentent donc des compositions chimiques identiques.

Ces mélange et composés sont ensuite chacun exposés à une irradiation UV et le spectre d'émission de chacune de ces préparations est ensuite mesuré par spectrophotométrie. L'excitation a été réalisée sous irradiation à 312 nm. Les coordonnées colorimétriques x et y (CIE 1931) sont rapportées sur la figure 2.

Comme indiqué à la figure 2, on constate que, bien que chacun de ces mélanges et composés présentent la même composition chimique, les spectres d'émission sont radicalement différents. Cette différence provient du fait que les distances entre ions différents sont réduites dans un composé hétéro-hexanucléaire (distance entre ions différents inférieure à 5 Å) par rapport à un mélange de composés homo-hexanucléaires (distance entre ions différents supérieure à 100 Å) ou un composé à base d'un mélange de complexes homo-hexanucléaires (distance entre ions différents approximativement égale à 10 Å). Par conséquent, les interactions entre les ions sont différentes et chacune de ces préparations présente des propriétés de luminescence différentes. Plus précisément, la couleur émise par le composé (1) provient de l'addition des couleurs émises par chacun des composés à base des complexes homo-nucléaires. En d'autres

termes, la couleur du mélange résulte de l'addition de la couleur émise par le complexe homonucléaire à base de Tb^{3+} et de celle du complexe homonucléaire à base d' Eu^{3+} .

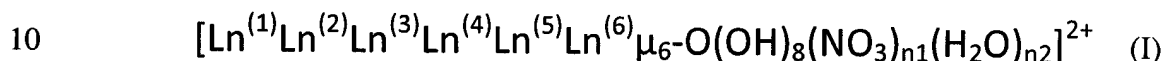
La couleur produite par le composé (2) est différente de celle du composé (1) du fait du transfert d'énergie entre les ions Tb^{3+} et Eu^{3+} .

5 De la même manière, la couleur obtenue par le composé (3) est encore différente de celles produites par chacune des préparations (1) et (2). En effet, les complexes, bien qu'ils ne comportent chacun qu'un seul type d'ion, interagissent et produisent une couleur différente de celle émise par le mélange (1) correspondant. Cette différence d'émission est due au transfert d'énergie entre ions Eu^{3+} ou Tb^{3+} , appartenant à des
10 complexes différents. Ce transfert d'énergie est différent de celui observé pour le composé (2) car la distance entre ions Tb^{3+} et Eu^{3+} est plus grande.

La couleur émise par chaque composition dépend du nombre d'ions fixés au même complexe, de la diversité des éléments chimiques mis en présence sur le même complexe, de leur proportion relative au sein du même complexe et du nombre de
15 complexes hexanucléaires mis en présence dans la composition. Ainsi, bien que les complexes présentent des propriétés chimiques et des structures cristallines identiques, il existe un trop grand nombre possibles de combinaisons de ces différents paramètres pour qu'un tiers reproduise le marqueur photoluminescent sans information. Cette particularité est donc très intéressante lorsqu'on souhaite produire des marqueurs
20 d'identification uniques, dans le but d'authentifier des produits. De plus, les inventeurs ayant trouvé un moyen de stabiliser les complexes hexanucléaires en milieu humide, il est désormais possible de marquer les matrices liquides.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de marquage d'au moins un matériau comprenant une matrice solide ou liquide, organique ou minérale, comprenant au moins une étape consistant à y incorporer au cours de sa fabrication au moins un composé à base d'au moins une terre rare luminescente selon une concentration rendant ce composé détectable sous irradiation UV dans ledit matériau caractérisé en ce que ledit composé comprend au moins un complexe hexanucléaire répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

les $Ln^{(i)}$ représentent des ions de terres rares identiques ou différents choisis dans le groupe constitué par les ions de Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y ;

n_1 est un entier compris entre 0 et 6 ; et

n_2 est un entier compris entre 0 et 14.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit au moins un complexe de formule (I) est solvato par un solvant choisi dans le groupe constitué par les polyols et les polyéthers.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit composé comprend au moins deux complexes homo-hexanucléaires, chacun répondant à la formule (I) dans laquelle les $Ln(i)$ sont identiques, les $Ln(i)$ d'un complexe étant différent des $Ln(i)$ de l'autre complexe.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit composé comprend au moins un complexe hétéro-hexanucléaire répondant à la formule (I) dans laquelle les $Ln(i)$ sont différents.

5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4 caractérisé en ce que ledit solvant est l'éthylène glycol.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que les Ln(i) sont choisis dans le groupe constitué par Eu, Tb, Y, Dy, Ho, Er, Gd.

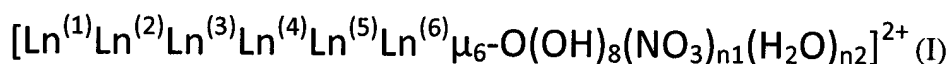
5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6 caractérisé en ce que ledit composé comprend des complexes répondant à la formule (I) liés par des ligands organiques de type carboxylate insaturé.

10 8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que ledit ligand est choisi dans le groupe constitué par les ions phthalate, isophthalate, téréphthalate, trimésate, trimellitate, pyromellitate, mellitate.

15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que ladite concentration est comprise entre 1 gramme par tonne et 50 grammes par tonne de matrice.

20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que ledit composé à base d'au moins une terre rare luminescente est incorporé dans ladite matrice par dilutions successives.

25 11. Matériau à base d'une matrice solide ou liquide, organique ou minérale, caractérisé en ce qu'il intègre au moins un traceur luminescent constitué par un composé à base d'au moins une terre rare luminescente selon une concentration rendant ce composé détectable sous irradiation UV, ledit composé comprenant au moins un complexe hexanucléaire répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

30

les Ln⁽ⁱ⁾ représentent des ions de terres rares identiques ou différents choisis dans le groupe constitué par les ions de Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y ;
n₁ est un entier compris entre 0 et 6 ;

n_2 est un entier compris entre 0 et 14.

12. Matériau selon la revendication 11 caractérisé en ce que ledit au moins un complexe de formule (I) est solvato par un solvant choisi dans le groupe constitué par les polyols et les polyéthers.

13. Matériau selon la revendication 11 ou 12 caractérisé en ce que ledit composé comprend des complexes répondant à la formule (I) liés par des ligands organiques de type carboxylate insaturé.

14. Matériau selon l'une des revendications 11 à 13 caractérisé en ce que ledit ligand est choisi dans le groupe constitué par les ions phthalate, isophthalate, téréphthalate, trimésate, trimellitate, pyromellitate, mellitate.

15. Matériau selon l'une des revendications 11 à 14 caractérisé en ce que ladite concentration est comprise entre 1 gramme par tonne et 50 grammes par tonne de matrice.

1/1

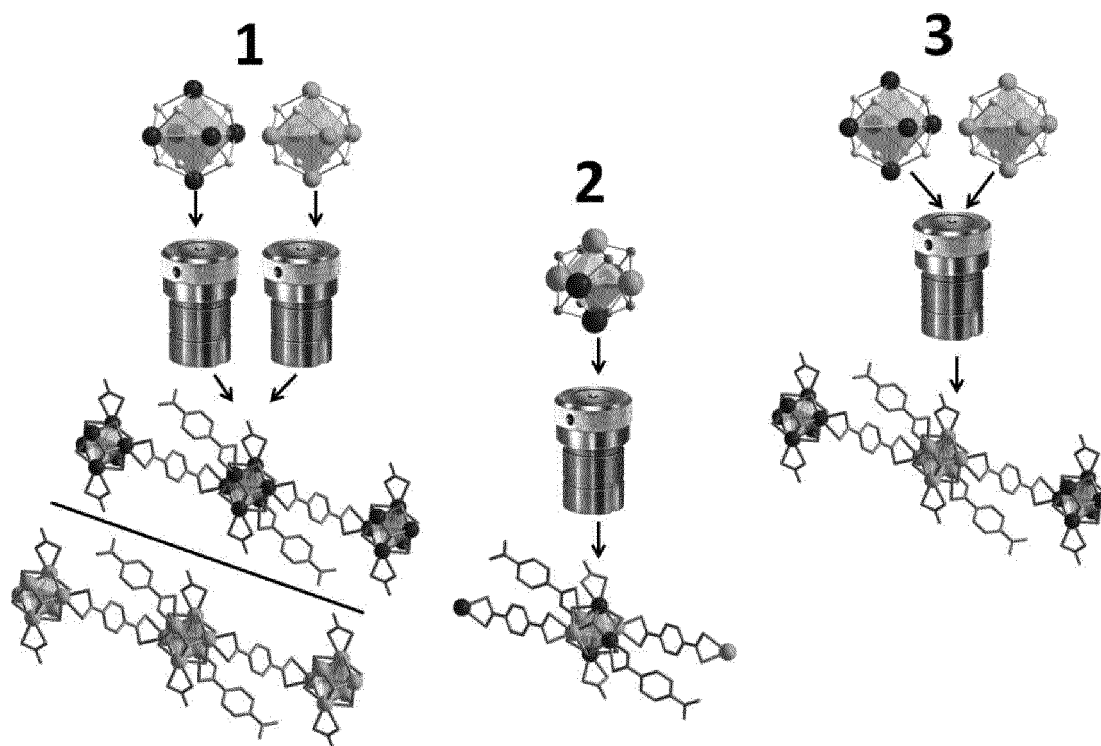


Figure 1

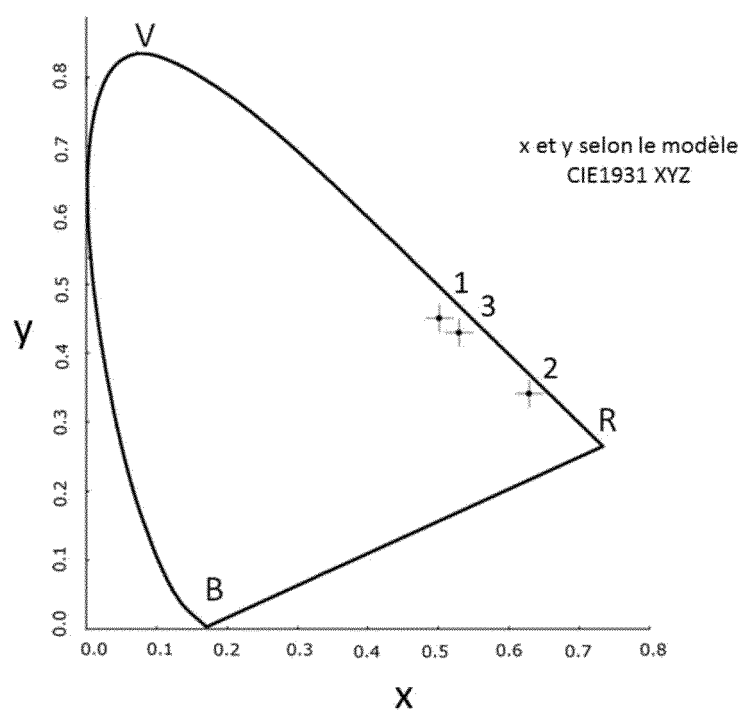


Figure 2



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 772749
FR 1258525

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	JP 2006 249075 A (UNIV OSAKA; KANSAI TLO KK) 21 septembre 2006 (2006-09-21) * alinéas [0011], [0022], [0031] - [0034]; revendications 1,5,6; figures 1,2 *	1,3,4, 6-11, 13-15	C09K11/78 G01N21/64
X	EP 1 674 442 A1 (JURIDICAL FOUNDATION OSAKA IND [JP]) 28 juin 2006 (2006-06-28) * alinéas [0001] - [0003], [0013], [0014], [0017], [0023]; exemple 1 * * alinéas [0096], [0099] * * revendications 1,13,14 *	1,3,4, 6-11, 13-15	
X	WO 2008/148792 A1 (INST NAT SCIENCES APPLIQ [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; GUILLOU OL) 11 décembre 2008 (2008-12-11) * page 11; tableaux 1,2 * * page 13, ligne 11 - page 21, ligne 26; revendications 1,5,6,8,9,12,10 *	1,9-11, 15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09K C07F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 mai 2013		Vanier, Cécile	
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 1258525 FA 772749

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 **28-05-2013**

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
JP 2006249075 A	21-09-2006	JP 4702887 B2	15-06-2011
		JP 2006249075 A	21-09-2006

EP 1674442 A1	28-06-2006	EP 1674442 A1	28-06-2006
		US 2007166836 A1	19-07-2007
		WO 2005044770 A1	19-05-2005

WO 2008148792 A1	11-12-2008	CA 2690044 A1	11-12-2008
		CN 101711265 A	19-05-2010
		EP 2152795 A1	17-02-2010
		FR 2917226 A1	12-12-2008
		US 2010207067 A1	19-08-2010
		WO 2008148792 A1	11-12-2008
