



(43) Date de la publication internationale
21 septembre 2017 (21.09.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/158284 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C09K 11/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/050584

(22) Date de dépôt international :
14 mars 2017 (14.03.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
16 52133 14 mars 2016 (14.03.2016) FR

(71) Déposants : UNIVERSITE BLAISE PASCAL - CLERMONT II [FR/FR]; 34, avenue Carnot, 63006 Clermont-Ferrand (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS - [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, PARIS, 75016 (FR). SIGMA-CLERMONT [FR/FR]; Campus des Cézeaux CS 20265, 63178 AUBIERES (FR).

(72) Inventeurs : CHADEYRON, Geneviève; 9 Ter Rue de la Pachat, 63118 Cébazat (FR). LEROUX, Fabrice; 23 rue Dulcie September, 63670 Le Cendre (FR). MAHIOU, Rachid; 58 rue Saint-Robert, 63100 CLERMONT FERRAND (FR). BOYER, Damien; 9 Ter rue de la Pachat, 63118 Cébazat (FR). VIALAT, Pierre; 197 avenue Léon Blum, 63000 CLERMONT FERRAND (FR). BOONSIN, Rachod; CROUS Studios des Cézeaux Bât.21 n° 235, 17 rue Roche Genès, 63172 Aubière Cédex (FR).

(74) Mandataires : CABINET PLASSERAUD et al.; 66 rue de la Chaussée d'Antin, 75440 PARIS CEDEX 09 (FR).

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

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : RARE-EARTH-FREE LUMINESCENT COMPOSITE MATERIAL

(54) Titre : MATERIAU COMPOSITE LUMINESCENT SANS TERRE RARE

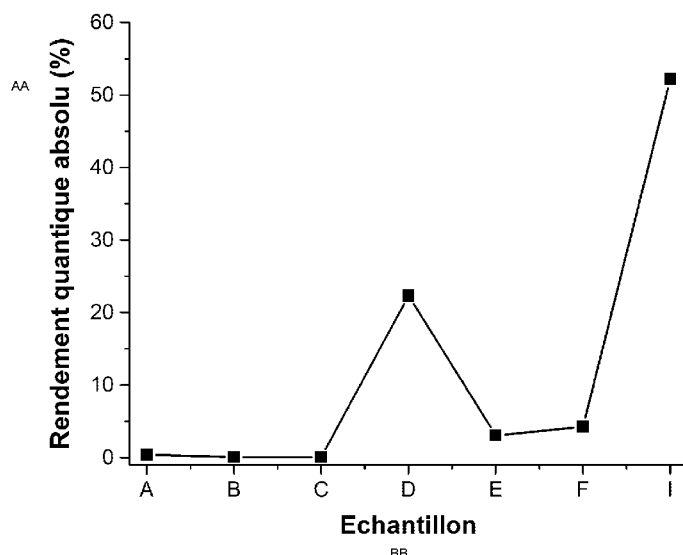


Figure 2

AA Absolute quantum yield (%)
BB Sample

(57) Abstract : The invention relates to a new rare-earth-free luminescent composite material, a method for the production thereof, and the use thereof as a luminescent material.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un nouveau matériau composite luminescent sans terre rare, son procédé de fabrication et son utilisation en tant que matériau luminescent.



TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,

DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

MATERIAU COMPOSITE LUMINESCENT SANS TERRE RARE**Domaine de l'invention**

La présente invention concerne un nouveau matériau composite luminescent sans terre rare, son procédé de fabrication et son utilisation en tant que matériau luminescent.

5 Contexte de l'invention

L'éclairage représente une part importante de la consommation totale d'électricité mondiale. Les luminaires à LEDs (Diode ElectroLuminescente ou Light-Emitting Diode) représentent une alternative "verte" aux lampes fluorescentes en répondant notamment à des critères de préservation de l'environnement : réduction de la consommation d'énergie, technologies sans mercure, ni plomb et recyclables à 98%. Les luminaires à LEDs pourraient occuper près de 70% du marché mondial en 2020, représentant un chiffre d'affaires de plus de 70 milliards de dollars et ce malgré la crise économique actuelle. Actuellement, pour obtenir une lumière blanche, un luminaire à LEDs est associé à un luminophore contenant des terres rares pour former un luminaire blanc à LEDs. Le prix du luminophore, qui représente 12% du prix total d'un luminaire blanc à LEDs, est fortement lié aux prix des terres rares qui entrent dans la formulation de ce dernier. Ces éléments de terres rares sont issus à 95% de Chine, créant de fait une situation de quasi-monopole. L'explosion de la demande combinée à une source d'approvisionnement monopolistique représente un risque réel pour le déploiement de la technologie LED dans les années à venir. Développer des luminophores sans terres rares représente donc un enjeu majeur.

20 Les pigments organiques luminescents sont une alternative intéressante aux luminophores comprenant des terres rares utilisées actuellement. En effet ces pigments ne comprennent pas de terre rare et sont connus pour présenter une grande efficacité lumineuse, un faible coût et peuvent être associés à des LEDs bleues ou UV commerciales pour générer de la lumière de couleur et de la lumière blanche. Cependant, ils ne présentent de propriétés de luminescence qu'en solution, et leur stabilité thermique à la température de 25 chauffe des LEDs (entre 80°C et 120°C) est faible. Ces inconvénients empêchent donc l'utilisation des pigments organiques luminescents dans les luminaires LEDs.

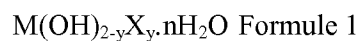
Afin de lever ces inconvénients, des études ont été réalisées sur des matériaux comprenant un pigment organique luminescent dispersé directement dans une matrice polymère. Cependant les stabilités thermiques et chimiques de ces matériaux sont faibles. De plus, la dispersion inhomogène du pigment 30 dans la matrice polymère altère les propriétés optiques de ces matériaux, en particulier l'intensité de la lumière émise par ces matériaux et leur rendement quantique sont inférieurs à ceux d'une solution aqueuse comprenant le pigment organique luminescent seul.

Des études ont également été réalisées sur des matériaux obtenus par mélange d'un pigment et d'un composé hydroxyde double lamellaire (Constantino *et al.*, Langmuir 2000, 16, 10351-10358 ; Aloisi *et al.* 35 Journal of Physics and Chemistry of Solids 67 (2006) 909-914 ; Marangoni *et al.*, Journal of Colloid and

Interface Science 333 (2009) 120–127 ; Sun *et al* Chemical Engineering Journal 161 (2010) 293–300). Cependant, les propriétés optiques de ces matériaux, en particulier leur rendement, ne sont pas satisfaisantes, leur stabilité thermique est faible car les pigments sont agglomérés.

De façon surprenante, la Demanderesse a trouvé un matériau luminescent qui permet de lever les inconvénients mentionnés ci-dessous. En effet, ce matériau composite luminescent, comprenant un composé hydroxyde simple lamellaire et un pigment organique luminescent, présente des propriétés optiques accrues par rapport à une solution aqueuse dudit pigment, et l'interaction chimique entre le composé hydroxyde simple lamellaire et le pigment organique luminescent augmente la stabilité thermique et chimique dudit pigment.

Ainsi l'invention a pour objet un matériau composite luminescent comprenant un pigment organique luminescent et un composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1 :

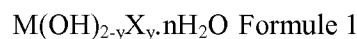


dans laquelle :

- y est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- n est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- M est un cation de métal de transition divalent, de préférence choisi parmi Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Mg^{2+} , plus préférentiellement encore M est Zn^{2+} ,
- X est un anion choisi parmi l'acétate, le nitrate, le benzoate et leur mélange, de préférence X est l'acétate,

à la condition que si le pigment organique luminescent est la pyranine alors le composé hydroxyde simple lamellaire n'est pas $Zn(OH)_{1,6}(NO_3)_{0,4}.0,4H_2O$.

Selon un autre aspect, l'invention a pour objet une composition luminescente comprenant une matrice polymère, un pigment organique luminescent et un composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1 :



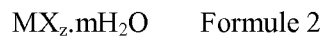
dans laquelle :

- y est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- n est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- M est un cation de métal de transition divalent, de préférence choisi parmi Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Mg^{2+} , plus préférentiellement encore M est Zn^{2+} ,
- X est un anion choisi parmi l'acétate, le nitrate, le benzoate et leur mélange, de préférence X est l'acétate.

L'invention a également pour objet un procédé d'obtention d'un matériau composite luminescent selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) hydrolyse d'une solution comprenant un polyol et un précurseur inorganique du composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1 dans une solution de polyol pour obtenir le

composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1, le précurseur inorganique étant de Formule 2 :



dans laquelle :

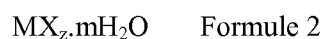
- z est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- m est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- M est un cation de métal de transition divalent, de préférence choisi parmi Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Mg^{2+} , plus préférentiellement encore M est Zn^{2+} ,
- X est un anion choisi parmi l'acétate, le nitrate, le benzoate et leur mélange, de préférence X est l'acétate,

et

- b) mélange d'un pigment organique luminescent avec le composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1 obtenue à l'étape a) pour obtenir le matériau composite luminescent selon l'invention.

L'invention a également pour objet un procédé d'obtention d'une composition luminescente selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) hydrolyse d'une solution comprenant un polyol et un précurseur inorganique du composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1 dans une solution de polyol pour obtenir le composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1, le précurseur inorganique étant de Formule 2 :



dans laquelle :

- z est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- m est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- M est un cation de métal de transition divalent, de préférence choisi parmi Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Mg^{2+} , plus préférentiellement encore M est Zn^{2+} ,
- X est un anion choisi parmi l'acétate, le nitrate, le benzoate et leur mélange, de préférence X est l'acétate,

et

- b) mélange d'un pigment organique luminescent avec le composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1 obtenue à l'étape a) pour obtenir un matériau composite luminescent.
- c) mélange de la matrice polymère avec le matériau composite luminescent obtenu à l'étape b) pour obtenir la composition luminescente selon l'invention.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'un matériau composite luminescent selon l'invention ou obtenu par le procédé selon l'invention, d'une composition luminescente selon l'invention ou obtenue par le procédé selon l'invention en tant que matériau luminescent.

Description détaillée de l'invention

Matériau composite luminescent

La présente invention concerne un matériau composite luminescent comprenant un pigment organique luminescent et un composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1 :



5 dans laquelle :

- y est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- n est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- M est un cation de métal de transition divalent,
- X est un anion choisi parmi l'acétate, le nitrate, le benzoate et leur mélange,

10 à la condition que si le pigment organique luminescent est la pyranine alors le composé hydroxyde simple lamellaire n'est pas $Zn(OH)_{1,6}(NO_3)_{0,4}.0,4H_2O$.

Un composé hydroxyde simple lamellaire est un composé inorganique dont la structure chimique comprend des feuillet brucitiques $M(OH)_2$ bâtis par la mise en commun d'arrêtes d'octaèdres. De préférence, M est un cation de métal de transition divalent choisi parmi Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Mg^{2+} ,
15 plus préférentiellement encore M est Zn^{2+} .

En fonction du cation de métal de transition divalent M, la couleur émise par le matériau composite luminescent de l'invention peut être différente. Ceci est particulièrement intéressant car permet d'obtenir facilement des matériaux composites luminescents émettant des couleurs différentes et donc d'obtenir facilement une plus grande gamme de lumière de couleur émise.

20 En fonction du cation du métal de transition divalent M, le matériau composite luminescent peut émettre à des longueurs d'ondes n'appartenant pas au spectre visible, telles que dans les ultra-violets (UV) ou dans les infrarouges.

Les différents feuillets du composé hydroxyde simple lamellaire comprennent des lacunes octaédriques et des sites tétraédriques localisés de part et d'autre de ces lacunes octaédriques. L'anion X, dit interfoliaire,
25 est coordonné à M en environnement tétraédrique par liaison iono-covalente. De préférence, l'anion X est l'acétate.

Typiquement, le composé hydroxyde simple lamellaire peut être choisi parmi $Zn(OH)_{2-y}(CH_3COO^-)_y.2H_2O$, $Ni(OH)_{2-y}(CH_3COO^-)_y.2H_2O$, $Co(OH)_{2-y}(CH_3COO^-)_y.2H_2O$, $Cu(OH)_{2-y}(CH_3COO^-)_y.2H_2O$, $Mg(OH)_{2-y}(CH_3COO^-)_y.2H_2O$ et leur mélange, de préférence le composé hydroxyde
30 simple lamellaire est $Zn(OH)_{2-y}(CH_3COO^-)_y.2H_2O$.

Le matériau composite luminescent peut comprendre tout type de pigment organique luminescent connu. De préférence, le pigment organique luminescent génère de la lumière de couleur ou de la lumière blanche sous excitation LEDs bleues et/ ou UV.

Le pigment organique luminescent est préférentiellement choisi parmi les pigments organiques
35 luminescents présentant des charges négatives car le composé hydroxyde simple lamellaire est chargé positivement. Ceci permet d'éviter toute répulsion électrostatique entre le pigment organique luminescent

et le composé hydroxyde simple lamellaire, et donc favorise leur interaction. Typiquement, dans le matériau composite luminescent, le pigment organique luminescent peut être immobilisé par des liaisons chimiques dites faibles telles que les liaisons de type électrostatique, hydrogène ou de Van der Waals entre ledit pigment et les feuillets du composé hydroxyde simple lamellaire. Ces sites d'immobilisation sont présents entre les feuillets du composé hydroxyde simple lamellaire.

Le pigment organique luminescent est également préférentiellement choisi parmi les pigments organiques luminescents stables à pH basique, pH pour lequel la formation du composé hydroxyde simple lamellaire est favorisée.

Selon un mode de réalisation préféré, le pigment organique luminescent peut comprendre au moins une fonction d'ancrage acide.

La fonction d'ancrage acide permet au pigment organique luminescent comprenant au moins une fonction d'ancrage acide de se substituer, par échange anionique, à l'anion X pour s'ancrer à un cation de métal de transition M du composé hydroxyde simple lamellaire en environnement tétraédrique par liaison chimique iono-covalente. Cet ancrage est réalisé sur les sites d'ancrage présents à la surface des feuillets du composé hydroxyde simple lamellaire.

Typiquement, toutes les fonctions d'ancrage acide sont possibles puisque la valeur de leur pKa assure leur forme anionique nécessaire à la formation du matériau composite luminescent. Parmi les fonctions d'ancrage acide, on peut citer celles comprenant un groupement acide choisi parmi $-\text{COOH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_3$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ et leur mélange, de préférence le groupement acide est $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ et leur mélange.

Afin de favoriser l'échange anionique permettant l'ancrage du pigment organique luminescent comprenant au moins une fonction d'ancrage acide, ledit pigment est préférentiellement choisi parmi les pigments organiques luminescents solubles dans le solvant dans lequel l'échange anionique est réalisé. Le solvant est typiquement de l'eau ou de l'éthanol.

Selon un mode de réalisation particulier, le pigment organique luminescent est chimiquement lié à un seul composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1. Dans ce mode de réalisation particulier, le pigment organique luminescent est chimiquement lié par ancrage à un seul feuillet du composé hydroxyde simple lamellaire ou est chimiquement lié à un seul feuillet du composé hydroxyde simple lamellaire par des liaisons chimiques dites faibles telles que les liaisons de type électrostatique, hydrogène ou de Van der Waals entre ledit pigment et le feuillet du composé hydroxyde simple lamellaire.

Selon un mode de réalisation particulier, le pigment organique luminescent est choisi parmi les acriflavines, les aryles-sulfonates, le benzène et ses dérivés, les coumarines, les cyanines, les lactones, les oxazines, les porphyrines, les pyranes, les stilbènes, les xanthènes et leur mélange.

Selon un mode de réalisation particulier, le pigment organique luminescent est choisi parmi les acriflavines, les aryles-sulfonates, le benzène et ses dérivés, les coumarines, les cyanines, les oxazines, les porphyrines, les pyranes, les xanthènes et leur mélange.

En particulier, le pigment organique luminescent est choisi parmi l'anthracène, l'acridine, l'auramine, le benzène, la coumarine 102, la coumarine 153, la coumarine 343, le DCM ou 4-(Dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(4-diméthylaminostyryl)-4H-pyrane, le 4-diméthylamino-4'-nitrostilbène, l'éosine, l'esculine, la fluorescéine, le HEDITCP, le HITCI, le HPDITCP, l'IR-125, l'IR-140, le naphtacène, le naphthalène, le ONITCP, le ODNITCP, l'oxazine 1, l'oxazine 170, le pentacène, le pyrène, la pyranine, la rhodamine 6G, la rhodamine 610, la rhodamine B, la riboflavine, l'hémisulfate de quinine, le sulfate de quinine, le tryptophane, la L-tyrosine, le violet de Crésyle, les pigments commercialisés par Abcam Biochemicals tels que le FFN et le Evans Blue, les pigments commercialisés par Addgene tels que le flk1, le GCaMP et la iRFP, les pigments commercialisés par BD Biosciences tels que le FITC Annexine V, le FITC Rat Anti-Mouse CD2 et le FITC Rat Anti-Mouse Flk-1, les pigments commercialisés par Clontech comme le tdTomato, les pigments commercialisés par fluoptics comme l'Angiostamp 700, les pigments commercialisés par ImmunoChemistry Technologies comme le FAM-FLIVO, les pigments commercialisés par Life Technologies tels que le 5-FAM ou carboxyfluorescéine, l'alexafluor 350, l'alexafluor 405, l'alexafluor 430, l'alexafluor 488, l'alexafluor 500, l'alexafluor 514, l'alexafluor 532, l'alexafluor 546, l'alexafluor 555, l'alexafluor 568, l'alexafluor 594, l'alexafluor 610, l'alexafluor 633, l'alexafluor 635, l'alexafluor 647, l'alexafluor 660, l'alexafluor 680, l'alexafluor 700, l'alexafluor 750, l'alexafluor 790, le BCECF, le Bodipy FL, la calcéine, le calcium green 1, le pigment caméléon, la carboxyrhodamine 6G, le CMFDA, le CTb-488, le Cy2, l'agent CyQUANT GR, le DAF-FM, le DCF, le Di-4 ANEPPS, le Di-8 ANEPPS, le DiA, le DiD, le DiO, la eGFP, le Fluo 3, le Fluo 4, le FluoSphere yellow green, le FM 1-43, le Fura Red, le LysoTracker Green, le LysoTracker Yellow HCK-123, le Magnesium Green, le MitoTracker Green FM, le NeuroTrace 500/525, l'orangé d'acridine, la rhodamine B Octadécyle chlorure (R18), l'Oregon Green 488, la rhodamine 123, la rhodamine Green, le Sodium Green Indicator, le SYTO 13, le SYTO 16, le SYTO RNASelect, le SYTOX Green, le Texas Red, le TO-PRO 1, le Vybrant Dye Cycle Green stain, le Vybrant Dye Cycle Orange, le YFP, le YO-PRO-1 et le YOYO-1, les pigments commercialisés par Perkin Elmer tels que l'AminoSPARK 680, l'AngioSense 680 EX, l'AngioSPARK 680, le BombesinRSense 680, Cat B 680 FAST, le Cat K 680 FAST, le Cy3, le Cy5, le FolateRSense 680, le Genhance 680, le GFR -Vivo 680, le HER2Sense 645, le HypoxiSense 645, le HypoxiSense 680, l'IntegriSense 645, l'IntegriSense 680, la MMPSense 645 FAST, la MMPSense 680, le Neutrophil Elastase 680 FAST, l'OsteoSense 680 EX, la ProSense 680, le ReninSense 680 FAST, le Superhance 680 la TLectinSense 680, le VivoTag 645, le VivoTag 645 MAL, le VivoTag 680 XL, le VivoTag 680 XL-MAL, le VivoTag-S 680, la Xenolight CF 680 Fluorescent Labeling Dye et la Xenolight CF 680 Free Acid, les pigments commercialisés par Sigma-Aldrich tels que l'ATTO465, l'ATTO490LS, la crypto-cyanine, le POPOP ou 1,4-bis(5-phenyloxazole-2-yl)benzène, la rhodamine 101, la rhodamine 110 et la safranine, les pigments commercialisés par Thermo Scientific tels que le DRAQ5, le DyLight 488, le DyLight 650, le DyLight 680, le FITC, le Fluo-8 AM, le MitoSensor Green, le Red Fat Dyes, le R-PE (ou R-phycoérythrine) et la rhod-4 AM et leur mélange.

En particulier, le pigment organique luminescent est choisi parmi l'anthracène, l'acridine, l'auramine, le benzène, coumarine 102, la coumarine 153, le DCM ou 4-(Dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(4-diméthylaminostyryl)-4H-pyrane, l'éosine, l'esculine, la fluorescéine, le HEDITCP, le HITCI, le HPDITCP, l'IR-125, l'IR-140, le naphtacène, le naphthalène, le ONITCP, le ODNITCP, l'oxazine 1, 5 l'oxazine 170, le pentacène, le pyrène, la pyranine, la rhodamine 6G, la rhodamine 610, la rhodamine B, la riboflavine, l'hémisulfate de quinine, le sulfate de quinine, le tryptophane, la L-tyrosine, le violet de Crésyle, les pigments commercialisés par Abcam Biochemicals tels que le FFN et le Evans Blue, les pigments commercialisés par Addgene tels que le flk1, le GCaMP et la iRFP, les pigments commercialisés par BD Biosciences tels que le FITC Annexine V, le FITC Rat Anti-Mouse CD2 et le 10 FITC Rat Anti-Mouse Flk-1, les pigments commercialisés par Clontech comme le tdTomato, les pigments commercialisés par fluoptics comme l'Angiostamp 700, les pigments commercialisés par ImmunoChemistry Technologies comme le FAM-FLIVO, les pigments commercialisés par Life Technologies tels que le 5-FAM ou carboxyfluorescéine, l'alexafluor 350, l'alexafluor 405, l'alexafluor 430, l'alexafluor 488, l'alexafluor 500, l'alexafluor 514, l'alexafluor 532, l'alexafluor 546, 15 l'alexafluor 555, l'alexafluor 568, l'alexafluor 594, l'alexafluor 610, l'alexafluor 633, l'alexafluor 635, l'alexafluor 647, l'alexafluor 660, l'alexafluor 680, l'alexafluor 700, l'alexafluor 750, l'alexafluor 790, le BCECF, le Bodipy FL, la calcéine, le calcium green 1, le pigment caméléon, la carboxyrhodamine 6G, le le CMFDA, le CTb-488, le Cy2, l'agent CyQUANT GR, le DAF-FM, le DCF, le Di-4 ANEPPS, le Di-8 ANEPPS, le DiA, le DiD, le DiO, la eGFP, le Fluo 3, le Fluo 4, le FluoSphere yellow green, le FM 1-43, 20 le Fura Red, le LysoTracker Green, le LysoTracker Yellow HCK-123, le Magnesium Green, le MitoTracker Green FM, le NeuroTrace 500/525, l'orangé d'acridine, la rhodamine B Octadécyle chlorure (R18), l'Oregon Green 488, la rhodamine 123, la rhodamine Green, le Sodium Green Indicator, le SYTO 13, le SYTO 16, le SYTO RNASelect, le SYTOX Green, le Texas Red, le TO-PRO 1, le Vybrant Dye Cycle Green stain, le Vybrant Dye Cycle Orange, le YFP, le YO-PRO-1 et le YOYO-1, les pigments 25 commercialisés par Perkin Elmer tels que l'AminoSPARK 680, l'AngioSense 680 EX, l'AngioSPARK 680, le BombesinRSense 680, Cat B 680 FAST, le Cat K 680 FAST, le Cy3, le Cy5, le FolateRSense 680, le Genhance 680, le GFR –Vivo 680, le HER2Sense 645, le HypoxiSense 645, le HypoxiSense 680, l'IntegriSense 645, l'IntegriSense 680, la MMPSense 645 FAST, la MMPSense 680, le Neutrophil Elastase 680 FAST, l'OsteoSense 680 EX, la ProSense 680, le ReninSense 680 FAST, le 30 Superhance 680 la TLectinSense 680, le VivoTag 645, le VivoTag 645 MAL, le VivoTag 680 XL, le VivoTag 680 XL-MAL, le VivoTag-S 680, la Xenolight CF 680 Fluorescent Labeling Dye et la Xenolight CF 680 Free Acid, les pigments commercialisés par Sigma-Aldrich tels que l'ATTO465, l'ATTO490LS, la crypto-cyanine, le POPOP ou 1,4-bis(5-phenyloxazole-2-yl)benzène, la rhodamine 101, la rhodamine 110 et la safranine, les pigments commercialisés par Thermo Scientific tels que le DRAQ5, 35 le DyLight 488, le DyLight 650, le DyLight 680, le FITC, le Fluo-8 AM, le MitoSensor Green, le Red Fat Dyes, le R-PE (ou R-phycoérythrine) et la rhod-4 AM et leur mélange.

Le pigment organique luminescent est choisi tout particulièrement parmi le 5-FAM ou carboxyfluorescéine, l'alexafluor 488, l'ATTO465, l'ATTO490LS, l'auramine, la calcéine, la

carboxyrhodamine 6G, l'éosine, l'esculine, le FAM-FLIVO, le FITC, la fluorescéine, la pyranine, la rhodamine 101, la rhodamine 110, la rhodamine 123, la rhodamine 6G, la rhodamine 610, la rhodamine B, la rhodamine B Octadécyle chlorure (R18), la rhodamine Green, la riboflavine, le R-PE (ou R-phycoérythrine), le tryptophane, la L-tyrosine, le violet de Crésyle et leur mélange, et encore plus particulièrement parmi la fluorescéine, la rhodamine 610, l'ATTO465, l'ATTO490LS et leur mélange.

Que le pigment organique luminescent soit immobilisé entre les feuillets ou ancré à un feuillet du composé hydroxyde simple lamellaire, le composé hydroxyde simple lamellaire améliore la stabilité thermique et la stabilité chimique augmente les propriétés optiques dudit pigment organique luminescent.

Les feuillets du composé hydroxyde simple lamellaire agissent en effet comme une barrière physique permettant de protéger le pigment de la chaleur générée par les LEDs, typiquement entre 80°C et 120°C.

Grâce aux feuillets, qui augmentent également les phénomènes de tortuosité au sein du matériau composite luminescent, la perméabilité dudit matériau à la diffusion de gaz, tel que le dioxygène connu pour dégrader chimiquement les pigments, est faible et la stabilité chimique du pigment est améliorée.

De plus, les sites d'ancrage à la surface des feuillets et les sites d'immobilisation entre les feuillets sont, à l'échelle nanoscopique, éloignés les uns des autres. Cet éloignement permet d'éviter l'aggrégation des pigments organiques luminescents nuisible à leurs propriétés optiques (phénomène de "quenching" ou de trempe optique), et permet même d'accroître les propriétés optiques des pigments organiques luminescents. En particulier, pour un pigment organique luminescent donné, l'intensité de la lumière émise par le matériau composite luminescent et le rendement quantique dudit matériau sont supérieurs à l'intensité de la lumière émise par une solution aqueuse dudit pigment organique et au rendement quantique de ladite solution aqueuse.

Grâce à la présente invention, on met à disposition une large gamme de matériaux composites luminescent en faisant varier le cation de métal de transition divalent M de l'hydroxyde simple lamellaire ou le pigment organique luminescent, en mélangeant différents composés hydroxydes simples lamellaires ou différents pigments organiques luminescents ou en mélangeant différents composés hydroxydes simples lamellaires et différents pigments organiques luminescents.

Ces nombreux matériaux composites luminescents peuvent être excitables sur une large gamme de longueur d'onde allant de l'UV aux infrarouges en passant par le visible. Ils peuvent également émettre une large gamme de lumière de couleur ou de lumière blanche. Ils peuvent aussi émettre à des longueurs d'ondes n'appartenant pas au spectre visible, telles que dans les UV ou dans les infrarouges.

Grâce à ces propriétés optiques, le matériau composite luminescent selon l'invention peut être utilisé en tant que matériau luminescent. Il peut aussi être associé à une LED bleue ou une LED UV. Cette association permet de générer une lumière de couleur ou une lumière blanche.

De plus, la teneur en poids du pigment organique luminescent dans le matériau composite luminescent est avantageusement faible. Typiquement, la teneur en poids de pigment organique luminescent dans le

matériau composite luminescent, T_p , est 0,01% à 10%, en particulier 0,1% à 7,5%, plus particulièrement 0,2% à 5%, plus particulièrement encore 0,25% à 2%.

Typiquement le matériau composite luminescent selon l'invention peut comprendre en outre une base telle que KOH, NaOH, NH_4OH , en particulier NaOH.

- 5 Typiquement le ratio massique entre la base et le pigment organique luminescent est de 1:1 à 1000:1, en particulier de 50:1 à 500:1, tout particulièrement de 150:1 à 200:1.

Sans vouloir être liés par aucune théorie, les inventeurs sont d'avis que la présence de la base dans le matériau composite luminescent selon l'invention active les propriétés optiques du pigment organique de sorte que le rendement quantique dudit matériau est supérieur au rendement quantique d'une solution aqueuse dudit pigment organique.

- 10 En conséquence, le matériau composite luminescent selon l'invention est peu onéreux. De plus, les composés hydroxydes simples lamellaires et les pigments organiques luminescents sont potentiellement recyclables et ne sont pas dangereux pour la santé. L'utilisation du matériau composite luminescent dans des produits de consommation courante et à large diffusion telles que les LEDs blanches résultant de l'association de LEDs bleues ou de LEDs UV avec ledit matériau composite luminescent est donc facilitée.

Composition luminescente

L'invention porte également sur une composition luminescente comprenant une matrice polymère, un pigment organique luminescent et un composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1 :

- 20
$$M(OH)_{2-y}X_y.nH_2O \text{ Formule 1}$$

dans laquelle :

- y est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- n est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- M est un cation de métal de transition divalent,
- 25 - X est un anion choisi parmi l'acétate, le nitrate, le benzoate et leur mélange.

Le composé hydroxyde simple lamellaire et le pigment organique luminescent sont tels que définis dans la partie sur le matériau composite luminescent selon l'invention.

Typiquement la composition luminescente peut comprendre en outre une base telle que KOH, NaOH, NH_4OH , en particulier NaOH.

- 30 Typiquement le ratio massique entre la base et le pigment organique luminescent est de 1:1 à 1000:1, en particulier de 50:1 à 500:1, tout particulièrement de 150:1 à 200:1.

Sans vouloir être liés par aucune théorie, les inventeurs sont d'avis que la présence d'une base dans la composition luminescente selon l'invention active les propriétés optiques du pigment organique de sorte que le rendement quantique de ladite composition est supérieur au rendement quantique d'une composition luminescente selon l'invention dépourvue de base.

- 35

Typiquement, la matrice polymère est choisie parmi une matrice polymère silicone, époxy, polyméthylméthacrylate (PMMA), Polycarbonate (PC), Polystyrène (PS), de préférence la matrice polymère est une matrice silicone telle qu'une matrice silicone de polydiméthylsiloxane (PDMS).

5 Une telle matrice polymère n'altère pas les propriétés optiques de la composition luminescente. Elle sert également à encapsuler le pigment organique luminescent selon l'invention pour faciliter son couplage à la puce semi-conductrice d'une LED.

Une telle matrice polymère peut également conférer à la composition luminescente sa stabilité thermique et chimique en protégeant le pigment organique luminescent de la chaleur générée par la LED et du gaz, tel que le dioxygène connu pour dégrader chimiquement les pigments.

10 Une telle matrice polymère confère à la composition luminescente ses propriétés mécaniques. Elle permet une mise en forme variée de la composition luminescente, par exemple sous forme de films, panneaux, écrans, feuillets, substrats.

De plus, pour un pigment organique luminescent donné, l'intensité de la lumière émise par la composition luminescente de l'invention et le rendement quantique de ladite composition sont du même ordre de
15 grandeur que l'intensité de la lumière émise par une solution aqueuse dudit pigment organique luminescent et le rendement quantique de ladite solution.

Selon un mode de réalisation préféré, le pigment organique luminescent est le pigment organique luminescent qui peut comprendre au moins une fonction d'ancrage acide décrit ci-dessus dans le mode de réalisation préféré du matériau composite luminescent selon l'invention.

20 Selon ce mode de réalisation préféré, le pigment organique luminescent peut être ancré à un seul feuillet du composé hydroxyde simple lamellaire, comme expliqué ci-dessus.

Selon ce mode de réalisation préféré, le pigment organique luminescent et le composé hydroxyde simple lamellaire sont uniformément dispersés dans la matrice polymère. De plus, le pigment organique luminescent ne migre pas dans la matrice polymère. En conséquence, les propriétés optiques de la
25 composition luminescente sont homogènes.

Au sens de la présente demande, les "propriétés optiques sont homogènes" si, quel que soit le point de mesure de la composition lumineuse, l'intensité de la lumière émise au point de mesure est inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5%, plus préférentiellement encore inférieure à 1% de l'intensité moyenne de la lumière émise par la composition luminescente.

30 Grâce à ces propriétés optiques, la composition luminescente selon l'invention peut donc être utilisée en tant que matériau luminescent. Elle peut ainsi être associée à une LED bleue ou une LED UV. Cette association permet de générer une lumière de couleur ou une lumière blanche.

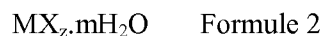
De plus, la teneur en poids du pigment organique luminescent dans la composition luminescente est très faible. Typiquement, la teneur en poids de pigment organique luminescent dans la composition, T_m , est
35 0,0001% à 1%. En particulier T_m est 0,0002% à 0,5%, plus particulièrement 0,0003% à 0,1%.

En conséquence, la composition luminescente selon l'invention est avantageusement peu onéreuse. De plus, ses constituants sont potentiellement recyclables et ne sont pas dangereux pour la santé. L'utilisation de la composition luminescente dans des produits de consommation courante et à large diffusion telles que les LEDs blanches résultant de l'association de LEDS bleues ou de LEDs UV avec ladite composition luminescente est donc facilitée.

Procédés d'obtention du matériau composite / composition luminescente

Selon un autre aspect, l'invention porte sur un procédé d'obtention d'un matériau composite luminescent selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) hydrolyse d'une solution comprenant un polyol et un précurseur inorganique du composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1 dans une solution de polyol pour obtenir le composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1, le précurseur inorganique étant de Formule 2:



dans laquelle :

- z est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- m est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- M est un cation de métal de transition divalent, de préférence choisi parmi Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Mg^{2+} , plus préférentiellement encore M est Zn^{2+} ,
- X est un anion choisi parmi l'acétate, le nitrate, le benzoate et leur mélange, de préférence X est l'acétate,

et

- b) mélange d'un pigment organique luminescent avec le composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1 obtenue à l'étape a) pour obtenir le matériau composite luminescent selon l'invention.

De façon avantageuse, ce procédé est simple et rapide à mettre en œuvre, il est donc adaptable à l'échelle industrielle. De plus, il ne nécessite pas l'utilisation de conditions opératoires dangereuses telles que des températures ou des pressions élevées. En effet, toutes les étapes du procédé peuvent être réalisées à température ambiante et pression atmosphérique, ou en légère dépression.

Lors de l'étape a), l'hydrolyse de la solution peut être réalisée en ajoutant de l'eau à la solution ou en introduisant la solution dans de l'eau.

Soit h le taux d'hydrolyse défini comme étant le nombre de mole d'eau mis en œuvre lors de l'hydrolyse ($n_{\text{H}_2\text{O}}$) sur le nombre de mole de précurseur organique dans la solution (n_{M}). Typiquement, $h_{\min} \leq h \leq h_{\max}$, les ratios $h_{\min}$ et $h_{\max}$ sont choisis indépendamment l'un de l'autre. $h_{\min}$ est de 1 à 50, en particulier $h_{\min}$ est choisi parmi les valeurs 1, 10, 20, 30, 40, 50. $h_{\max}$ est de 50 à 100, en particulier $h_{\max}$ est choisi parmi les valeurs 50, 60, 70, 80, 90, 100. En particulier, h est égal à 40. De façon avantageuse, un tel taux d'hydrolyse augmente la cinétique de la réaction.

Le choix du précurseur inorganique de Formule 2 dépend du matériau composite luminescent souhaité. Typiquement, le précurseur inorganique est choisi parmi l'acétate de zinc, l'acétate de nickel, l'acétate de cobalt, l'acétate de cuivre, l'acétate de magnésium, le nitrate de zinc, le nitrate de nickel, le nitrate de cobalt, le nitrate de cuivre, le nitrate de magnésium, de préférence le précurseur est l'acétate de zinc.

- 5 Typiquement le polyol est choisi parmi le diéthylène glycol, le 1,2-propanediol, et leur mélange, de préférence le polyol est le diéthylène glycol.

La solution peut en outre comprendre un solvant tel que l'éthanol.

- 10 A la fin de l'étape a), le composé hydroxyde simple lamellaire est typiquement formé sous forme de précipité. Le précipité peut être séparé du milieu réactionnel par filtration sous vide, par évaporation ou par centrifugation. Le précipité ainsi séparé peut ensuite être conservé, avec ou sans séchage.

- 15 Au cours de l'étape b), le pigment organique luminescent est mélangé au composé hydroxyde simple lamellaire formé à l'étape a) dans un solvant tel que l'éthanol ou l'eau. Le matériau composite luminescent selon l'invention est alors obtenu par échange anionique entre le pigment organique luminescent et le composé hydroxyde simple lamellaire dans le solvant. De façon avantageuse, l'échange anionique est facilité si le pigment organique luminescent est soluble dans le solvant. L'échange anionique est également facilité lorsque le mélange est maintenu sous agitation constante pendant toute l'étape b).

Le pigment organique luminescent est tel que défini dans la partie sur le matériau composite luminescent.

- 20 Selon un mode de réalisation préféré, le pigment organique luminescent est le pigment organique luminescent qui peut comprendre au moins une fonction d'ancrage acide décrit ci-dessus dans le mode de réalisation préféré du matériau composite luminescent selon l'invention.

Typiquement, lorsque le matériau composite luminescent comprend une base, alors le procédé selon l'invention comprend une étape b1) d'ajout de la base au matériau composite luminescent obtenu à la fin de l'étape b).

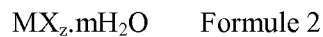
- 25 Le matériau composite luminescent obtenu à la fin de l'étape b) ou b1) peut éventuellement être séché et mis en forme. Le matériau composite luminescent obtenu à la fin de l'étape b) ou b1) peut éventuellement être maintenu sous forme non séchée, *i.e.* sous forme de pâte.

- 30 Selon un mode de réalisation, le procédé comprend, avant l'étape a), une étape de mélange du précurseur inorganique de Formule 2 à la solution de polyol. Typiquement, le précurseur est introduit dans la solution de polyol. Puis, cette solution est mélangée par mélange mécanique, par exemple, en utilisant un agitateur magnétique.

L'invention a donc également pour objet un procédé d'obtention de la composition luminescente selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) hydrolyse d'une solution comprenant un polyol et un d'un précurseur inorganique du composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1 dans une solution de polyol pour obtenir le

composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1, le précurseur inorganique étant de Formule 2:



dans laquelle :

- 5 - z est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- m est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- M est un cation de métal de transition divalent, de préférence choisi parmi Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Mg^{2+} , plus préférentiellement encore M est Zn^{2+} ,
- 10 - X est un anion choisi parmi l'acétate, le nitrate, le benzoate et leur mélange, de préférence X est l'acétate,

et

- b) mélange d'un pigment organique luminescent avec le composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1 obtenue à l'étape a) pour obtenir un matériau composite luminescent.
- c) mélange de la matrice polymère avec le matériau composite luminescent obtenu à l'étape b)
- 15 pour obtenir la composition luminescente selon l'invention.

De façon avantageuse, ce procédé est simple et rapide à mettre en œuvre et il est adaptable à l'échelle industrielle. De plus, il ne nécessite pas l'utilisation de conditions opératoires dangereuses telles que des températures ou des pressions élevées. En effet, toutes les étapes du procédé peuvent être réalisées à température ambiante et pression atmosphérique, ou sous légère dépression.

- 20 Les étapes a) et b) sont telles que décrites ci-dessus.

Le pigment organique luminescent est tel que défini dans la partie sur le matériau composite luminescent.

Selon un mode de réalisation préféré, le pigment organique luminescent est le pigment organique luminescent qui peut comprendre au moins une fonction d'ancrage acide décrit ci-dessus dans le mode de réalisation préféré du matériau composite luminescent selon l'invention.

- 25 Typiquement, lorsque le matériau composite luminescent comprend une base, alors le procédé selon l'invention comprend une étape b1) d'ajout de la base au matériau composite luminescent obtenu à la fin de l'étape b).

Au cours de l'étape c), le mélange de la matrice polymère et du matériau composite luminescent peut être homogénéisé. Typiquement cette homogénéisation est réalisée par action mécanique.

- 30 De façon avantageuse lorsque le matériau composite luminescent obtenu à la fin de l'étape b) ou b1) est maintenu sous forme non séchée, *i.e.* sous forme de pâte, alors le pigment organique luminescent compris dans ledit matériau composite luminescent est mieux dispersé dans la matrice polymère que si ledit matériau composite luminescent avait été séché. Sans vouloir être liés par aucune théorie, les inventeurs sont d'avis que maintenir le matériau composite luminescent sous forme non séchée permet d'éviter les
- 35 phénomènes d'agglomération du pigment organique.

La composition luminescente obtenue à l'étape c) peut ensuite être mise en forme, en particulier sous forme de films, panneaux, écrans, feuillets, substrats, selon des techniques connues.

La composition luminescente obtenue à l'étape c) peut ensuite être mise en forme, en particulier sous forme de films, panneaux, écrans, feuillets, substrats, selon des techniques connues.

- 5 Selon un mode de réalisation, le procédé comprend, avant l'étape a), une étape de mélange du précurseur inorganique de Formule 2 à la solution de polyol. Typiquement, le précurseur est introduit dans la solution de polyol. Puis, cette solution est mélangée par mélange mécanique, par exemple, en utilisant un agitateur magnétique.

Utilisation

- 10 Compte tenu des propriétés optiques du matériau composite luminescent selon l'invention ou obtenu par le procédé selon l'invention, d'une composition luminescente selon l'invention ou obtenue par le procédé selon l'invention, ces derniers peuvent être utilisés en tant que matériau luminescent.

Typiquement, ils peuvent être utilisés en tant que matériaux luminescent en association avec une LED bleue ou une LED UV, en particulier pour générer de la lumière blanche ou de la lumière colorée.

- 15 L'invention va être décrite plus en détail à l'aide des exemples suivants donnés à titre d'illustration seulement et des Figures annexées.

Description des Figures

La Figure 1 représente les spectres d'émission de six échantillons différents (A-F) enregistrés sous excitation avec une LED bleue émettant à 450 nm.

- 20 La Figure 2 représente le rendement quantique absolu de fluorescence enregistré pour ces six différents échantillons (A-F) après excitation avec une LED bleue émettant à 450 nm.

La Figure 3 présente deux photographies. A gauche, un film obtenu à partir du mélange d'une matrice silicone de polydiméthylsiloxane (PDMS) et du matériau G selon l'invention et, à droite, un film obtenu à partir du mélange de la même matrice polymère et du matériau H.

Exemples

Exemple 1 : Synthèse d'un matériau composite luminescent.

Composé hydroxyde simple lamellaire : $\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $0,1 < x < 0,33$.

Pigment organique fluorescent : Fluorescéine.

- 30 Une solution d'acétate de zinc est préparée dans une solution de polyol (diéthylène glycol) avec de l'éthanol comme solvant. L'hydrolyse des phases hydroxydes simples lamellaires en milieu polyol est alors provoquée par l'addition d'eau dé-ionisée dans le mélange initial à température ambiante. Le taux d'hydrolyse est de 40. $\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est alors obtenu sous forme de précipités.

Les précipités de $\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sont récupérés par centrifugation (5000 tpm, 5 minutes) puis conservés sans séchage sous forme de pâte.

$\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et la fluorescéine. (99:1 en masse) sont mélangés en même temps à 30 mL d'éthanol. Le matériau composite luminescent est alors obtenu par échange anionique. Le mélange est
5 maintenu, pendant 24 heures, sous agitation à température ambiante et sous atmosphère d'air. Des précipités colorés du matériau composite luminescent sont obtenus et récupérés par centrifugation (5000 rpm, 5 minutes) puis séché.

Exemple 2 : Synthèse d'une composition luminescente.

Polymère : matrice silicone de polydiméthylsiloxane (PDMS).

- 10 Le matériau composite luminescent de l'Exemple 1 non séché, est mélangé au polymère. La teneur en poids de fluorescéine dans la composition luminescente synthétisée est de 0,0003%. L'homogénéisation du mélange est réalisée sous action mécanique. La composition luminescente est alors obtenue.

Exemple 3 : Mise en forme de la composition luminescente.

- 15 La composition luminescente de l'Exemple 2 est ensuite déposée au moyen d'un banc d'enduction sur une feuille de Téflon. La hauteur du couteau est fixée à 400 μm (soit l'épaisseur du revêtement liquide) avec la vitesse de dépôt fixée à 20 mm/s. Le film est séché à 60°C pendant 2 heures puis à l'étuve à 60°C pendant plusieurs heures pour éliminer les produits volatils. Un film de la composition luminescente est alors obtenu.

Exemple 4 : Evaluation des propriétés optiques d'un matériau composite luminescent et d'une
20 composition luminescente de l'invention.

Les propriétés optiques, spectre d'émission et rendement quantique absolu après excitation à 450 nm, de six échantillons A-F ont été évaluées.

Liste des échantillons :

- A : une poudre de fluorescéine seule,
- 25 - B : un film de silicone pur,
- C : un film comprenant 5% en poids de poudre de fluorescéine dispersée dans 95% en poids de silicone,
- D : un matériau composite luminescent obtenu selon le protocole de l'Exemple 1 et comprenant 95% en poids de $\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et 0,5 % en poids de fluorescéine,
- 30 - E : un film obtenu selon le protocole de l'Exemple 3, comprenant 5% en poids du matériau D et 95% en poids de silicone,
- F : une solution aqueuse de fluorescéine comprenant 0,35% en poids de fluorescéine, et
- I : un matériau composite luminescent obtenu selon le protocole de l'Exemple 1, ledit matériau comprenant 95% en poids de $\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et 1 % en poids d'un mélange
35 NaOH/fluorescéine avec un ratio massique NaOH/fluorescéine égal à 188:1 maintenu sous forme non séchée (sous forme de pâte).

a) Spectre d'émission

Les spectres d'émission des poudres et des films ont été enregistrés entre 400-700 nm dans une cellule en quartz au moyen d'un appareil équipé d'une sphère d'intégration. Cet appareil comprend une source d'excitation monochromatique Xénon (150 W, 250-500 nm, avec une résolution de bande spectrale = 5 nm) et une sphère d'intégration (Spectralon Coating, $\phi = 3.3$ inches)

Comme illustré sur la Figure 1, la poudre A et le film C n'émettent pas de lumière après excitation avec une LED bleue. Le matériau composite luminescent D émet une lumière intense après excitation à 450 nm, celui-ci couvre un large domaine de longueurs d'ondes du domaine du visible et conduit à une couleur violette. Enfin, l'introduction de ce matériau D dans une matrice silicone (film E) offre des propriétés optiques comparables à celle de la solution aqueuse F de fluorescéine.

b) Mesure du rendement quantique

Les mesures du rendement quantique de fluorescence des poudres et des films ont été enregistrées entre 400-700 nm avec le même dispositif que les spectres d'émission. Le rendement quantique absolu est défini par le produit d'un rendement quantique interne et son absorption relative.

Comme illustré sur la Figure 2, le rendement quantique absolu est nul pour les échantillons A, B et C.

Un rendement quantique absolu élevé est obtenu pour le matériau composite luminescent D (rendement quantique de 22%). Ce rendement est largement supérieur à celui de la solution aqueuse F de fluorescéine alors que le matériau composite luminescent D ne comprend que 0,5% en poids de fluorescéine.

Enfin le rendement quantique du film E est du même ordre de grandeur que celui de la solution aqueuse F de fluorescéine alors que ce film E ne comprend que 0,0003% en poids de fluorescéine.

Bien qu'il ne comprenne que 0,5% en poids de fluorescéine, le matériau composite luminescent D présente des propriétés optiques accrues par rapport à la solution aqueuse F de fluorescéine.

Bien qu'il ne comprenne que 0,0003% en poids de fluorescéine, le film E présente des propriétés optiques du même ordre de grandeur que la solution aqueuse F de fluorescéine.

Le rendement quantique absolu le plus élevé est obtenu pour le matériau composite luminescent I et mesuré à plus de 52,2%. Ce rendement est largement supérieur à celui de la solution aqueuse F de fluorescéine alors que le matériau composite luminescent G ne comprend que 1% en poids de fluorescéine.

Exemple 5 : Comparaison des propriétés optiques d'un matériau composite luminescent de l'invention et d'un matériau luminescent compris dans l'état de la technique et de leur dispersion dans une matrice polymère.

Un matériau composite luminescent G est synthétisé selon le protocole de l'Exemple 1. La seule différence est la teneur en fluorescéine qui est de 98:2 en masse.

Le matériau luminescent compris dans l'état de la technique est un matériau luminescent H comprenant un hydroxyde de zinc double lamellaire et de la fluorescéine. La teneur en fluorescéine est de 98:2 en masse.

Les propriétés optiques, spectre d'émission et rendement quantique absolu après excitation à 450 nm, de ces deux matériaux ont été évaluées.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 1 ci-dessous. Bien que les deux matériaux émettent à une longueur d'onde de 544 nm, le matériau G, selon l'invention, a un rendement quantique plus de 2 fois supérieur à celui du matériau H.

Tableau 1

Matériaux luminescents	Photoluminescence à 450 nm	
	Rendement quantique absolu (%)	λ_{max} émission
Matériau G (selon l'invention)	2.4	544 nm
Matériau H (Etat de la technique)	0.98	544 nm

Le matériau G et le matériau H sont mélangés, respectivement, dans une matrice silicone PDMS. Deux films sont formés à partir de ces mélanges en suivant le protocole décrit dans l'Exemple 3.

Le matériau G et le matériau H sont mélangés, respectivement, dans une matrice silicone PDMS. Deux films sont formés à partir de ces mélanges en suivant le protocole décrit dans l'Exemple 3.

Sur la Figure 3, on distingue sur le film de droite de nombreuses petites taches. Ces nombreuses petites taches mettent en évidence que le matériau H n'est pas dispersé de façon homogène dans la matrice polymère. Sur le film de gauche le nombre de petites taches est bien moindre, ce qui met en évidence que le matériau G, selon l'invention, est dispersé de façon plus homogène dans la matrice polymère.

Exemple 6 Comparatif: Compositions luminescentes comprenant un matériau composite luminescent comprenant un composé hydroxyde double lamellaire ou un composé hydroxyde simple lamellaire.

Un matériau composite luminescent comprenant un composé hydroxyde double lamellaire et un matériau composite luminescent comprenant un composé hydroxyde simple lamellaire ont été synthétisés selon le procédé décrit dans Constantino *et al.* (Langmuir, vol.16, no 26, 2000-12-01, 10351-10358). Ces deux matériaux comprennent 16% en poids de fluorescéine.

Ces deux matériaux sont mélangés, respectivement, dans une matrice silicone PDMS pour obtenir les deux compositions luminescentes comprenant 0,16% en poids de fluorescéine. Deux films sont formés à partir de ces deux compositions luminescentes en suivant le protocole décrit dans l'Exemple 3.

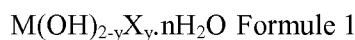
Le rendement quantique absolu du film comprenant la composition luminescente comprenant un matériau composite luminescent comprenant un composé hydroxyde double lamellaire est de 0%.

5 Le rendement quantique absolu du film comprenant la composition luminescente comprenant un matériau composite luminescent comprenant un composé hydroxyde simple lamellaire est du même ordre de grandeur que le rendement quantique du film E de l'Exemple 4, bien que le film E comprenne 6 fois moins de fluorescéine.

En conclusion, les films luminescents préparés dans les conditions décrites par Constantino *et al.* ne permettent pas d'obtenir de résultats en termes de propriétés optiques aussi bons que le films préparés dans les conditions de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Matériau composite luminescent comprenant un pigment organique luminescent et un composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1:



5 dans laquelle :

- y est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- n est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- M est un cation de métal de transition divalent, de préférence choisi parmi Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Mg^{2+} , plus préférentiellement encore M est Zn^{2+} ,
- 10 - X est un anion choisi parmi l'acétate, le nitrate, le benzoate et leur mélange, de préférence X est l'acétate,

à la condition que si le pigment organique luminescent est la pyranine alors le composé hydroxyde simple lamellaire n'est pas $Zn(OH)_{1,6}(NO_3)_{0,4}.0,4H_2O$.

2. Matériau composite luminescent selon la revendication 1, dans lequel le pigment organique luminescent est choisi parmi les acriflavines, les aroles-sulfonates, le benzène et ses dérivés, les coumarines, les cyanines, les lactones, les oxazines, les porphyrines, les pyranes, les stilbènes, les xanthènes et leur mélange.
3. Matériau composite luminescent selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel le pigment organique luminescent comprend au moins une fonction d'ancrage acide.
- 20 4. Matériau composite luminescent selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1 est choisi parmi $Zn(OH)_{2-y}(CH_3COO^-)_y.2H_2O$, $Ni(OH)_{2-y}(CH_3COO^-)_y.2H_2O$, $Co(OH)_{2-y}(CH_3COO^-)_y.2H_2O$, $Cu(OH)_{2-y}(CH_3COO^-)_y.2H_2O$, $Mg(OH)_{2-y}(CH_3COO^-)_y.2H_2O$ et leur mélange, de préférence $Zn(OH)_{2-y}(CH_3COO^-)_y.2H_2O$.
- 25 5. Composition luminescente comprenant une matrice polymère, un pigment organique luminescent et un composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1

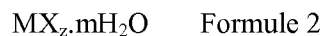


dans laquelle :

- y est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- 30 - n est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- M est un cation de métal de transition divalent, de préférence choisi parmi Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Mg^{2+} , plus préférentiellement encore M est Zn^{2+} ,
- X est un anion choisi parmi l'acétate, le nitrate, le benzoate et leur mélange, de préférence X est l'acétate.

6. Composition luminescente selon la revendication 5, dans laquelle le pigment organique luminescent comprend au moins une fonction d'ancrage acide.
7. Composition luminescente selon la revendication 5 ou la revendication 6 dans laquelle la matrice polymère est choisie parmi une matrice polymère silicone, époxy, polyméthylméthacrylate, Polycarbonate, Polystyrène, de préférence une matrice silicone.
8. Procédé d'obtention d'un matériau composite luminescent tel que défini dans l'une quelconques des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) hydrolyse d'une solution comprenant un polyol et un précurseur inorganique du composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1 dans une solution de polyol pour obtenir le composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1, le précurseur inorganique étant de Formule 2:



dans laquelle :

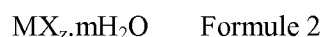
- z est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- m est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- M est un cation de métal de transition divalent, de préférence choisi parmi Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Mg^{2+} , plus préférentiellement encore M est Zn^{2+} ,
- X est un anion choisi parmi l'acétate, le nitrate, le benzoate et leur mélange, de préférence X est l'acétate,

et

- b) mélange d'un pigment organique luminescent avec le composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1 obtenue à l'étape a) pour obtenir le matériau composite luminescent selon l'invention.

9. Procédé d'obtention d'une composition luminescente telle que définie dans l'une quelconques des revendications 5 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) hydrolyse d'une solution comprenant un polyol et un précurseur inorganique du composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1 dans une solution de polyol pour obtenir le composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1, le précurseur inorganique étant de Formule 2:



dans laquelle :

- z est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- m est un nombre, entier ou décimal, entre 0 et 2,
- M est un cation de métal de transition divalent, de préférence choisi parmi Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Mg^{2+} , plus préférentiellement encore M est Zn^{2+} ,
- X est un anion choisi parmi l'acétate, le nitrate, le benzoate et leur mélange, de

préférence X est l'acétate,

et

b) mélange d'un pigment organique luminescent avec le composé hydroxyde simple lamellaire de Formule 1 obtenue à l'étape a) pour obtenir un matériau composite luminescent.

5 c) mélange de la matrice polymère avec le matériau composite luminescent obtenu à l'étape b) pour obtenir la composition luminescente selon l'invention.

10. Utilisation d'un matériau composite luminescent tel quel défini dans l'une quelconques des revendications 1 à 4 ou obtenu par le procédé selon la revendication 8, d'une composition luminescente telle que définie dans l'une quelconques des revendications 5 à 7 ou obtenue par le
10 procédé selon la revendication 9 en tant que matériau luminescent.

11. Utilisation selon la revendication 10 en tant que matériau luminescent en association avec une LED bleue ou une LED UV.

FIGURES

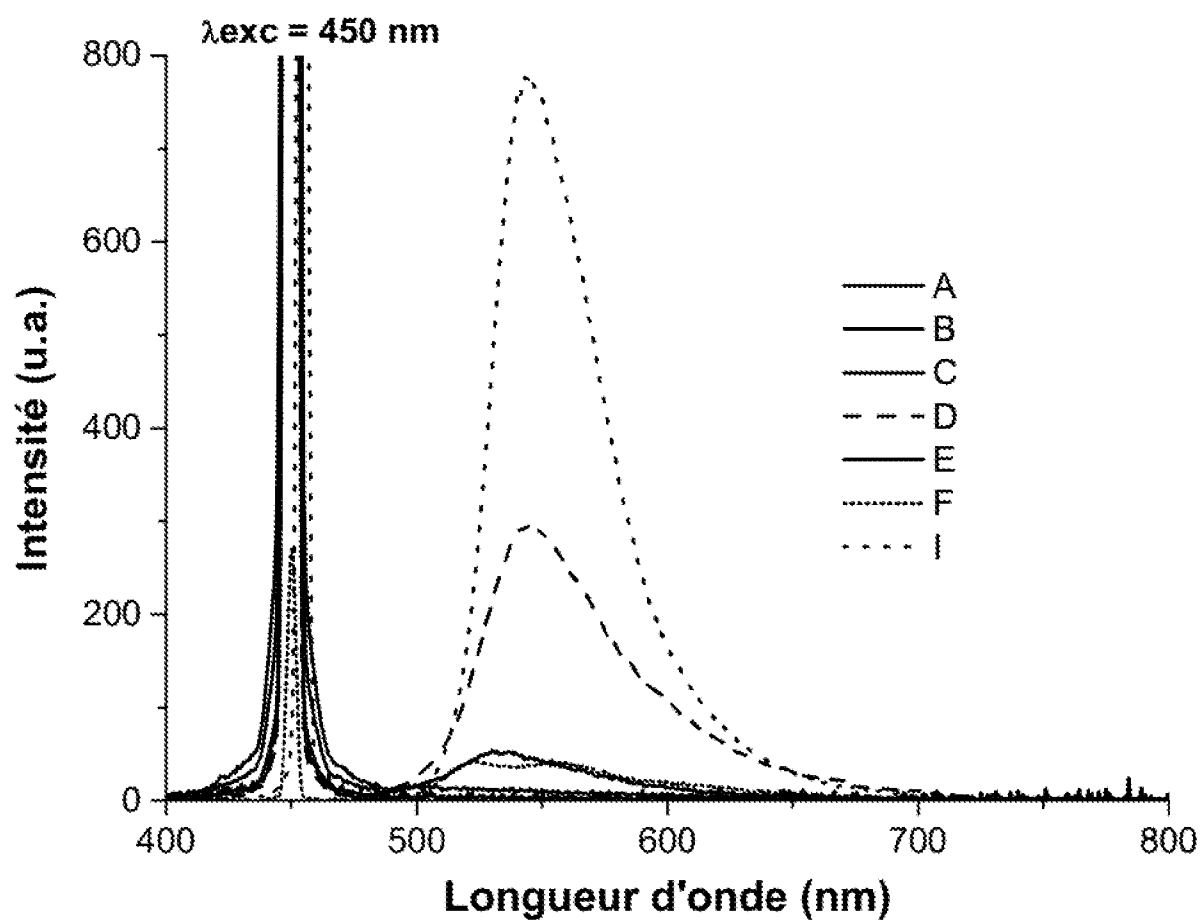


Figure 1

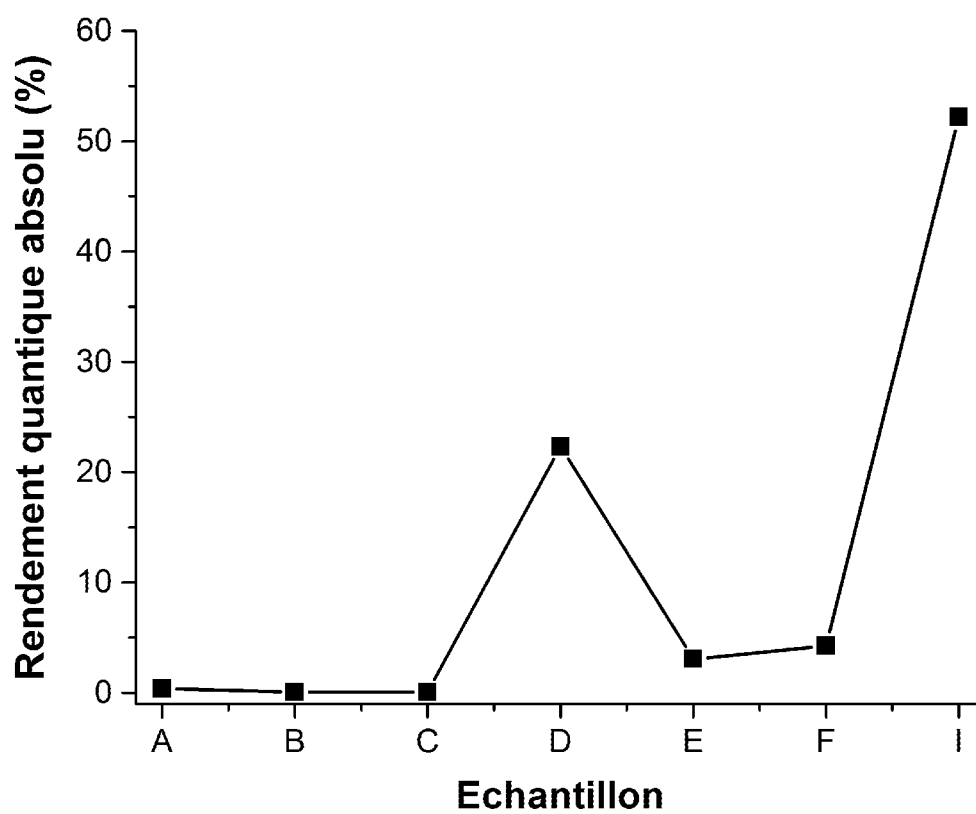


Figure 2

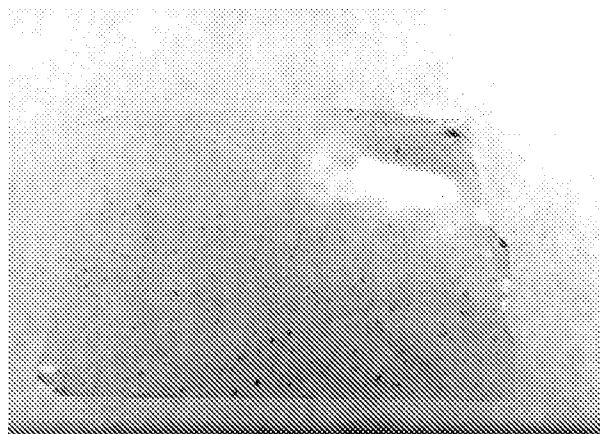


Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/050584A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K11/06
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K

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

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

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FERNANDO JÚNIOR QUITES ET AL: "Improvement in the emission properties of a luminescent anionic dye intercalated between the lamellae of zinc hydroxide-layered", COLLOIDS AND SURFACES A: PHYSIOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, vol. 459, 1 October 2014 (2014-10-01), pages 194-201, XP055316673, AMSTERDAM, NL ISSN: 0927-7757, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.07.009	1
Y	the whole document ----- -/--	2-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 June 2017

Date of mailing of the international search report

13/06/2017

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Vanier, Cécile

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/050584

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	UMBERTO COSTANTINO ET AL: "Surface Uptake and Intercalation of Fluorescein Anions into Zn-Al-Hydrotalcite. Photophysical Characterization of Materials Obtained", LANGMUIR, vol. 16, no. 26, 1 December 2000 (2000-12-01), pages 10351-10358, XP055316368, US ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la001096d page 10353 - page 10355 -----	2,3
Y	US 2010/130750 A1 (YAN DONGPENG [CN] ET AL) 27 May 2010 (2010-05-27) paragraphs [0003], [0005], [0016], [0032] -----	3,10,11
Y	CN 102 796 215 A (UNIV FUJIAN) 28 November 2012 (2012-11-28) the whole document -----	4-11
Y	NEWMAN S P ET AL: "Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions", JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, ORLANDO, FL, US, vol. 148, 1 January 1999 (1999-01-01), pages 26-40, XP002248953, ISSN: 0022-4596, DOI: 10.1006/JSSC.1999.8330 table 2 -----	5-7
Y	LAURENCE POUL ET AL: "Layered Hydroxide Metal Acetates (Metal = Zinc, Cobalt, and Nickel): Elaboration via Hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 12, no. 10, 1 October 2000 (2000-10-01), pages 3123-3132, XP055316930, US ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm991179j table 6 -----	5-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/050584

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010130750 A1	27-05-2010	CN 101440281 A	27-05-2009
		US 2010130750 A1	27-05-2010

CN 102796215 A	28-11-2012	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050584

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09K11/06 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FERNANDO JÚNIOR QUITES ET AL: "Improvement in the emission properties of a luminescent anionic dye intercalated between the lamellae of zinc hydroxide-layered", COLLOIDS AND SURFACES A: PHYSIOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, vol. 459, 1 octobre 2014 (2014-10-01), pages 194-201, XP055316673, AMSTERDAM, NL ISSN: 0927-7757, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.07.009	1
Y	le document en entier ----- -/--	2-4
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 6 juin 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 13/06/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Vanier, Cécile

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	UMBERTO COSTANTINO ET AL: "Surface Uptake and Intercalation of Fluorescein Anions into Zn-Al-Hydrotalcite. Photophysical Characterization of Materials Obtained", LANGMUIR, vol. 16, no. 26, 1 décembre 2000 (2000-12-01), pages 10351-10358, XP055316368, US ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la001096d page 10353 - page 10355 -----	2,3
Y	US 2010/130750 A1 (YAN DONGPENG [CN] ET AL) 27 mai 2010 (2010-05-27) alinéas [0003], [0005], [0016], [0032] -----	3,10,11
Y	CN 102 796 215 A (UNIV FUJIAN) 28 novembre 2012 (2012-11-28) le document en entier -----	4-11
Y	NEWMAN S P ET AL: "Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions", JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, ORLANDO, FL, US, vol. 148, 1 janvier 1999 (1999-01-01), pages 26-40, XP002248953, ISSN: 0022-4596, DOI: 10.1006/JSSC.1999.8330 tableau 2 -----	5-7
Y	LAURENCE POUL ET AL: "Layered Hydroxide Metal Acetates (Metal = Zinc, Cobalt, and Nickel): Elaboration via Hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 12, no. 10, 1 octobre 2000 (2000-10-01), pages 3123-3132, XP055316930, US ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm991179j tableau 6 -----	5-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050584

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2010130750 A1	27-05-2010	CN 101440281 A	27-05-2009
		US 2010130750 A1	27-05-2010
CN 102796215 A	28-11-2012	AUCUN	