

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 149 999**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **23 06214**

⑤1 Int Cl⁸ : **G 03 F 7/00 (2023.01), B 81 C 1/00**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 16.06.23.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.12.24 Bulletin 24/51.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : AEROPROTEC SERVICES (SASU)
— FR, Institut National des Sciences Appliquées de
Toulouse (EPSCP) — FR, Centre national de la
recherche scientifique (EPST) — FR et UNIVERSITE
TOULOUSE III-Paul Sabatier (EPSCP) — FR.

⑦② Inventeur(s) : PALLEAU Etienne, FABRE-FRANCKE
Isabelle, SOW Aissatou Coumba et HAURE-MIRANDE
Thierry.

⑦③ Titulaire(s) : AEROPROTEC SERVICES (SASU), Ins-
titut National des Sciences Appliquées de Toulouse
(EPSCP), Centre national de la recherche scientifique
(EPST), UNIVERSITE TOULOUSE III-Paul Sabatier
(EPSCP).

⑦④ Mandataire(s) : Lavoix.

⑫④ PROCEDE DE MARQUAGE 3D.

⑫⑤ PROCEDE DE MARQUAGE 3D
La présente demande vise un procédé de marquage de
type stamping comprenant la préparation de motifs 3D à
base de nanoparticules photoluminescentes dans une ré-
sine photoréticulable, et applicables directement sur surface
sans étape de transfert.

Figure pour l'abrégié: Aucune

FR 3 149 999 - A1



Description

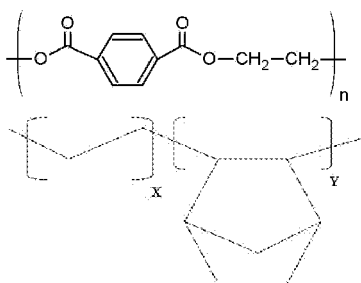
Titre de l'invention : PROCEDE DE MARQUAGE 3D

- [0001] La présente invention concerne le marquage de produits, notamment à des fins de lutte anti-contrefaçon, la traçabilité et l'authentification desdits produits.
- [0002] Typiquement, il est possible de réaliser ce type de marquage par réalisation d'une étiquette qui est ensuite reportée/transférée sur le produit d'intérêt. Cela est par exemple le cas grâce à la technique d'assemblage de nanoparticules photoluminescentes par nanoxérographie (EP2964564 et FR3022043). Cependant la présence de l'étiquette transférée peut faciliter la détection et localisation du marqueur sur le produit et potentiellement restreindre la gamme des produits à étiqueter.
- [0003] Les autres technologies de marquage direct disponibles commercialement type laser, impression jet d'encre, pyrogravure présentent malgré tous des inconvénients entraînant une dégradation de la surface du produit et de son éventuel revêtement, ne sont pas résistantes chimiquement et peuvent s'avérer coûteuse et chronophage.
- [0004] Afin de lever ces inconvénients, le procédé dit « Stamping », relatif à cette invention, propose une méthode de fabrication de motifs 3D à base de nanoparticules photoluminescentes, applicables directement sur surface sans étape de transfert.
- [0005] Platel et al Applied Nanomaterials 201, 4, 3537-3544 décrit la réalisation de motifs 3D en résine époxy, à géométrie spécifique, dans laquelle des points quantiques colloïdaux (quantum dot) sont incorporés.
- [0006] Cependant, selon la nature du substrat, la nature du composite utilisé pour le marquage et les conditions de préparation, le marquage s'est révélé insatisfaisant.
- [0007] Il reste cependant à mettre à disposition de nouveaux procédés de marquage compatibles avec divers substrats, et notamment des substrats soumis à des conditions très drastiques notamment en terme de rayonnements UV ou autres, et/ou variations de température et/ou d'humidité qui peuvent par exemple entraîner un décollement, et/ou compatibles avec les exigences environnementales.
- [0008] Selon un premier objet, la présente invention vise donc un procédé de marquage 3D d'un substrat, ledit procédé comprenant :
- [0009] L'application d'une résine marqueuse photoréticulable sur une surface dudit substrat ;
- [0010] L'application d'un tampon flexible et transparent comportant au moins un motif structuré topographiquement sur ladite résine appliquée au substrat, générant un motif 3D ;
- [0011] La réticulation sous UV du motif 3D généré.
- [0012] Selon l'invention, les motifs réalisés par le procédé peuvent adresser différents types de géométrie et nature de surfaces (courbe/plane, métal, verre, fibres, polymère, etc.).

Il a été démontré entre autres qu'une augmentation de la hauteur des motifs microstructurés engendre une augmentation du signal global de photoluminescence, ce qui peut aussi permettre d'employer des nanoparticules de faible rendement quantique.

[0013] *Le substrat*

[0014] Selon l'invention, la nature du substrat n'est pas limitée. Il peut notamment être choisi parmi les métaux, leurs alliages et leurs oxydes, tels que l'aluminium, l'acier, l'oxyde d'indium-étain ; les dérivés cellulosiques tels que le papier ; le carton, comprenant ou non des charges, de l'encollage, des agents de blanchiment) ; le silicium ; les tissus ; les verres ; les céramiques ; les polymères formulés notamment sous forme de matières plastiques, peintures, ou vernis et tels que le polyéthylène téréphtalate (PET) ou encore le copolymère d'oléfine cyclique – polyéthylène, de formule, respectivement :



[0015] Il est entendu que le substrat peut éventuellement être recouvert d'une couche de revêtement de surface, tel que peinture et/ou vernis, couche de protection comme par exemple un revêtement de protection anti-corrosion ; et/ou une couche d'accroche, comme par exemple les couches résultat de traitements chimiques (nettoyage, dégraissage, décapage, passivation etc.), électrochimiques (tels que l'oxydation anodique chromique (OAC), l'oxydation anodique sulfurique (OAS), l'oxydation anodique dure (OAD), les dépôts de zinc, nickel, chrome, étain, métaux précieux, etc. ; la galvanisation, etc.), et leurs combinaisons.

[0016] *La résine*

[0017] Le terme « photoréticulable » désigne la capacité de la résine à réticuler lorsqu'elle est exposée à la lumière, visible ou UV. Ainsi, une résine photoréticulable est une résine photosensible qui change d'état et se transforme en matériau sous l'action de la lumière visible ou UV.

[0018] Les résines photoréticulables selon l'invention sont donc typiquement choisies parmi les résines photosensibles qui doivent rester transparentes à la longueur d'onde d'émission des nanoparticules photoluminescentes employées.

[0019] Ces résines sont généralement des polymères (aussi désignée matrice polymère), préférentiellement choisies parmi les résines époxy du fait de leurs bonnes propriétés inhérentes d'adhésion, de tenue mécanique et thermique.

- [0020] De nombreux polymères sont disponibles commercialement :
- [0021] Ainsi on peut citer les colles, résines ou films réticulables à l'UV, utilisés par exemple dans les procédés optiques d'adhésion et/ou protection tels que les gammes OG type 147, 116, 317 Illumabond, les gammes NOA, NVA, UVS proposées par Epoxy Technologies ou encore la gamme CN SR proposées par STARTOMER/ Arkema; les résines ou films photosensibles utilisées en microélectronique tels que les gammes SU8 – SU8 2000 – SU8 3000, KMPR, KMSF, proposées par KAYAKU , les gammes AZ et Ordyl proposées par Microchemicals gamme DF de chez Dupont ; les polymères utilisés en impression UV 3D / SLA chez les fabricants comme Buckdown, Anycubic.
- [0022] On peut plus particulièrement citer les résines de type époxy, telles que la résine S1813EPO-TEK OG142-87 commercialisée par Epoxy Technology Inc.
- [0023] Selon l'invention, les résines sont marqueuses.
- [0024] Le terme « marqueur » utilisé ici désigne la propriété permettant d'être identifié et tracé par photoluminescence. Le terme « marqueur » fait donc ici référence à un agent photoluminescent (ie) sa capacité à être détectable par photoluminescence.
- [0025] Le terme « photoluminescence » désigne le phénomène d'émission de lumière telle que fluorescence ou phosphorescence suite à la réaction de ladite résine sujette à une "excitation" par exposition à un rayonnement optique ultra-violet (UV), visible ou infra rouge.
- [0026] Les résines photoréticulables peuvent être intrinsèquement marqueuses ou, alternativement, chargées avec un marqueur. Les résines photoréticulables peuvent également être intrinsèquement marqueuses et être chargées avec un marqueur.
- [0027] Ainsi selon une première alternative, les résines photoréticulables sont intrinsèquement marqueuses en ce qu'elles sont détectables par photoluminescence sans ajout d'agent marqueur exogène.
- [0028] De préférence, les résines sont photoréticulables dans l'UV, rendant donc une photoluminescence dans le visible. Ainsi, à titre de résine photoréticulable photoluminescente les résines mentionnées ci-dessus. On peut aussi plus particulièrement mentionner les résines photoréticulables photoluminescentes biosourcées, telle que les résines issues de plantes et plus particulièrement d'huile de soja, comme par exemple les dérivés d'acide linoléique, tels que les résines de type EcoUV commercialisées par Anycubic. Les résines biosourcées peuvent également dériver de monomères ou oligomères de la famille des (méthyl)acrylate avec une teneur en carbone bio renouvelable (ou BRC), tels que la famille des acrylate de méthyle bio sourcé de type Sarbio commercialisées par Arkema, ou encore des époxy.
- [0029] Selon un mode de réalisation, la résine marqueuse photoréticulable est une résine biosourcée photoluminescente.

- [0030] Selon une seconde alternative, les résines photoréticulables sont chargées avec un agent marqueur. On désigne alors la résine photoréticulable chargée marqueuse de « nanocomposite » comprenant une résine réticulable dans laquelle est intégré un marqueur, tel qu'une nanoparticule photoluminescente ou un point quantique par exemple.
- [0031] Ainsi, selon un mode de réalisation, la résine marqueuse photoréticulable est chargée en ce qu'elle comprend un tel marqueur.
- [0032] *Le marqueur*
- [0033] A titre de marqueur, on entend tout agent photoluminescent.
- [0034] Selon un mode de réalisation, le marqueur est constitué de nanoparticules marqueuses, telles que les nanoparticules photoluminescentes.
- [0035] En fonction des applications visées, plusieurs types de nanoparticules peuvent convenir. Typiquement, des nanoparticules convenant à l'invention peuvent être choisies parmi les nanoparticules photoluminescentes dispersables et stables dans le solvant utilisé pour diluer/dissoudre la résine. Des nanoparticules sous forme de poudres peuvent aussi être utilisées si elles peuvent être redispersées dans ce milieu.
- [0036] De multiples nanoparticules photoluminescentes sont disponibles commercialement telles que les points quantiques (quantum dots) semiconducteurs ZnCdS/CdZnS, ZnCdSe/CdZnS et CdSe/CdS/CdZnS, CdSe/ZnS, CdSe@CdS, PbS, InP, carbon dots ; les nanoparticules dopées aux ions lanthanides ; les nanoparticules de type pérovskite, etc.
- [0037] Le choix du marqueur peut être ajusté en fonction de leur nature, i.e. les éléments les composant (classiquement Cd, Se, Pb, Si, C, Ce, In, S, Zn, Cu, pérovskite, etc) selon le niveau d'innocuité ou toxicité acceptable ; de leur rendement quantique, étant entendu qu'un rendement quantique faible, gage de niveau de sécurité plus élevé, peut impliquer par une source d'excitation plus puissante et un appareil de détection plus sensible ; leurs longueurs d'onde d'absorption et d'émission correspondantes aux sources d'excitation et au capteur de détection désirée ; leur photostabilité à la température et à l'humidité, selon les gammes de fonctionnement escomptées.
- [0038] De telles nanoparticules sont disponibles commercialement, par exemple auprès de Nanowerk et AZNano parmi lesquels Nanopartz, Cd-bioparticules, Quantum solutions, Sigma Aldrich, Merck, Ossila, American Elements, Nanoshel, Quantum Nanotech, ACS Material, Nexdot, Nano N.O.M., etc.
- [0039] A titre de points quantiques on peut notamment citer InP@ZnS, (Tessier et al Chemical matters 2018, 30, 6877-6883) ou CdSe@CdS.
- [0040] Les marqueurs peuvent également être biosourcés comme par exemple les points quantiques à base de carbone.
- [0041] Lorsque la résine comprend des nanoparticules marqueuses, elle est qualifiée ci-après

de nanocomposite.

- [0042] Ainsi, dans ce cas, le procédé comprend en outre l'étape de mélange des dites nanoparticules marqueuses à ladite résine photoréticulable, préalablement à l'étape d'application de ladite résine marqueuse photoréticulable ainsi obtenue sur le substrat.
- [0043] Plus particulièrement, ledit nanocomposite peut être préparé à partir d'une suspension des dites nanoparticules marqueuses dans un solvant, par mélange de la suspension dans ladite résine photoréticulable, et l'évaporation dudit solvant.
- [0044] Alternativement, ledit nanocomposite peut être préparé à partir d'une suspension des dites nanoparticules marqueuses dans un solvant, puis évaporation du solvant et dispersion des nanoparticules dans la résine.
- [0045] Le solvant est choisi parmi les solvants permettant également de solubiliser/diluer la résine. Selon un mode de réalisation, le procédé peut comprendre en outre, préalablement à l'étape de mélange des nanoparticules à ladite résine, la mise en dispersion des dites nanoparticules dans un solvant organique, tel que notamment choisi parmi le chloroforme, le xylène, l'acétone, préférentiellement le xylène.
- [0046] En général, la suspension comprend moins de 20% massique, de préférence moins de 10 % massique de nanoparticules pour conserver la réticulation du nanocomposite.
- [0047] Pour avoir une viscosité compatible avec la structuration ultérieure, le séchage est réalisé de préférence jusqu'à l'obtention d'une viscosité proche de la viscosité de la résine : ce séchage peut être réalisé par évaporation du solvant, notamment par évaporation naturelle.
- [0048] *Le tampon*
- [0049] On entend par « tampon » ou « timbre » un élément structuré topographiquement et transparent à l'UV, façonnable/structurable et inerte vis-à-vis de la résine ou du nanocomposite. Il peut être constitué de silicone tel que le PDMS ou de polymère thermoplastique tel que le PET, ou de verre par exemple. Il est souple de préférence.
- [0050] Il peut être mis en oeuvre par différentes techniques : micromoulage sur un moule maître comportant les structures/motifs d'intérêt (lui-même réalisé par des procédés de photolithographie, microfabrication ou FA), par nanoimpression thermique, FA, lithographie par faisceau d'électrons (EBL), photopolymérisation à deux photons, impression jet d'encre, etc...
- [0051] Dans le cas classique d'un tampon en PDMS, les microstructures du moule maître peuvent être réalisées par des procédés de photolithographie UV sur des résines photosensibles type SU8 ou films secs laminés. Le moule peut être ensuite silanisé par voie liquide ou gazeuse afin de faciliter le démoulage postérieur du tampon PDMS. Du PDMS peut ensuite être coulé sur le moule maître et réticulé thermiquement avant d'être découpé à façon.
- [0052] Par ailleurs, concernant la réalisation du moule maître il a été constaté que l'intégrité

mécanique peut être avantageusement assurée pour des motifs de résolution latérale supérieure à 8 μm .

[0053] Après l'impression du tampon sur le nanocomposite, il peut rester une épaisseur résiduelle de quelques μm de nanocomposite qui va tapisser l'ensemble de la surface. La hauteur des motifs du tampon est avantageusement supérieure à l'épaisseur résiduelle, typiquement supérieure à 5 μm de l'épaisseur résiduelle.

[0054] *Le motif 3D*

[0055] Le motif 3D imprimé peut être de n'importe quelle forme, géométrie, incluant n'importe quel type de codage ou leur combinaison parmi lesquels un texte alphanumérique, logo, dessin, data matrix, code barre, QR code, bleam, etc, de taille du mm au μm et peut de fait comprendre une densité d'informations stockées importante.

[0056] Différents niveaux de sécurité peuvent être possibles de par :

- La forme et la dimension du motif qui permet un marquage topographique ; à l'instar des QR-code, elle permet le stockage de l'information, l'identification et l'authentification topographique du produit.
- La signature lumineuse unique du motif (du fait de la répartition aléatoire des particules dans le volume) qui permet l'authentification par signature lumineuse du produit.

[0057] Le motif peut être intégrable directement en surface d'un produit final, en aval de sa fabrication, y compris sur un substrat courbe et pour des dimensions variables (nanométriques à centimétriques).

[0058] Le motif peut être détectable ou indétectable à l'œil nu, et est compatible avec différents moyens de lecture en fonction de la taille du motif, tels qu'un microscope à force atomique, une caméra ou appareil photo équipant un microscope optique, la caméra d'un smartphone équipé ou non d'objectifs clipsables, etc.

[0059] *Le procédé*

[0060] Selon l'invention, il comprend les étapes suivantes :

- L'application de la résine marqueuse sur la surface du substrat à marquer
- L'application du tampon transparent comportant des motifs structurés topographiquement sur la couche de résine ;

[0061] Cette application peut être assistée par tout moyen, tel qu'une lamineuse, une presse, etc.

- La réticulation de la résine sous UV.

[0062] Typiquement, l'exposition peut être effectuée pendant une durée variable, dépendant notamment de la puissance de la lampe UV. A titre illustratif, une insolation de l'ordre de la minute peut convenir, étant entendu que plus la lampe est puissante, plus la durée est faible.

[0063] Selon un mode de réalisation avantageux, le procédé comprend la création d'un

réseau interpénétré de polymères (RIP).

- [0064] Les réseaux interpénétrés de polymères (RIPs) sont définis comme une combinaison de deux réseaux, ou plus, de polymères synthétisés et réticulés en juxtaposition. Les enchevêtrements des deux polymères réticulés donnent lieu à une « miscibilité forcée » comparativement aux mélanges de polymères, qui sont habituellement incompatibles. En conséquence de la réticulation de chaque composant est que cette structuration a une bonne stabilité dimensionnelle dans le temps. Ces associations de polymères sont généralement effectuées afin de développer des matériaux présentant de meilleures propriétés mécaniques, une résistance accrue à la dégradation tout en estompant les défauts de chacun des deux polymères.
- [0065] Les RIPs peuvent être obtenus selon deux voies de synthèse : une synthèse séquentielle et une synthèse in situ, de préférence par synthèse séquentielle, par application et/ou adaptation de la méthode décrite par *Sperling et al Advances in chemistry series 1994, 239, 3*.
- [0066] Selon ce mode réalisation, le procédé selon l'invention comprend la création d'une couche d'accroche polymérique réticulée. Ainsi, le procédé peut comprendre en outre, préalablement à l'application de ladite résine photoréticulable marqueuse :
- l'application d'une couche d'accroche polymérique, typiquement une couche d'une résine photoréticulable,
 - la réticulation de cette résine.
- [0067] Typiquement, le procédé peut comprendre en outre l'une ou l'autre des étapes suivantes, ainsi que chacune de leur combinaison :
- La préparation préalable éventuelle du substrat
- [0068] Cette étape comprend un ou plusieurs pré-traitements du substrat choisis parmi notamment :
- [0069] les pré-traitements chimiques tels que le nettoyage, dégraissage, décapage, passivation etc., par exemple afin d'améliorer son hydrophilicité ,
- [0070] les pré-traitements électrochimiques tels que les pré-traitements d'oxydation anodiques avec ou sans colmatage : oxydation anodique chromique (OAC), oxydation anodique sulfurique (OAS), l'oxydation anodique dure (OAD), TSA ; les passivations ; les conversions chimiques par exemple au chrome trivalent : surtec 650, TCS PACS, lanthane ou au chrome hexavalent : alodine ; l'électrodéposition sde dépôts de zinc, nickel, cadmium, chrome, étain, métaux précieux, etc. ; la galvanisation ;
- [0071] leurs combinaisons.
- [0072] Avantageusement, si le substrat est poreux (tissu par exemple), cette étape peut comprendre également l'application de résine photoréticulable transparente, afin de saturer les pores du substrat (la résine marqueuse photoréticulable qui sera structurée par la tampon sera ensuite appliquée sur cette surface saturée du substrat);

- Le retrait du tampon postérieurement à l'étape de réticulation.
- [0073] Ceci peut être effectué par pelage, en veillant notamment à ne pas l'arracher. Si la réticulation est complète, il ne subsiste généralement aucun résidu de nanocomposite dans le tampon. Ce dernier peut au besoin être nettoyé en frottant mécaniquement à l'aide d'un écouvillon imbibé d'éthanol par exemple, en vue de sa réutilisation.
- [0074] Le procédé selon l'invention peut également comprendre une étape d'encapsulation du motif ainsi créé :
- [0075] Bien que facultatif, le dépôt d'une couche d'encapsulation peut présenter les avantages suivants :
- Protection physique du motif 3D créé ;
 - Planarisation de la couche.
- [0076] Selon un mode de réalisation, la couche d'encapsulation est avantageusement transparente à l'émission du marqueur et/ou présenter une épaisseur permettant la lecture du marqueur : typiquement, l'épaisseur de la couche d'encapsulation est supérieure à 2 fois la hauteur du motif créé.
- [0077] Selon un mode de réalisation plus particulier, le procédé selon l'invention comprend les étapes de :
- [0078] - Intégration des nanoparticules photoluminescentes dans une résine réticulable sous UV ;
- [0079] - Dépôt de la résine chargée en nanoparticules sur la surface du substrat à marquer ;
- [0080] - Application d'un tampon flexible et transparent aux UVs (par exemple en silicone) comportant des motifs structurés topographiquement ;
- [0081] - Réticulation sous UV du motif 3D obtenu ;
- [0082] - Dépôt d'un vernis planarisant recouvrant entièrement le motif 3D;
- [0083] On peut citer les modes de réalisation préférentiels de l'invention :
- [0084] Lorsque le substrat est l'aluminium, le procédé comprend de préférence les étapes suivantes :
- [0085] Eventuellement le pré-traitement du substrat par oxydation anodique sulfurique,
- [0086] l'application d'une couche d'accroche polymérique réticulée ;
- [0087] préalablement à l'étape de mélange de particules photoluminescentes à la résine photoréticulable, la mise en dispersion desdites nanoparticules photoluminescentes dans le xylène.
- [0088] Lorsque le substrat est l'acier, le procédé comprend de préférence les étapes suivantes :
- [0089] éventuellement le pré-traitement du substrat par électrodéposition de cadmium ou zinc-nickel ou argentage,
- [0090] préalablement à l'étape de mélange de particules photoluminescentes à la résine photoréticulable, la mise en dispersion desdites nanoparticules photoluminescentes dans le

xylène ou le chloroforme.

[0091] Selon un autre objet, la présente invention vise également un procédé de détection d'un objet comprenant un substrat marqué par un procédé selon l'invention, ledit procédé de détection comprenant :

[0092] la lecture du substrat marqué;

[0093] la comparaison du motif 3D lu avec le motif 3D marqué.

[0094] La lecture du motif 3D réalisé peut être faite suivant un ou plusieurs des 3 niveaux de lecture/sécurisation :

[0095] visible à l'œil nu,

[0096] détectable à l'aide d'un lecteur optique simple par exemple et/ou

[0097] détectable en laboratoire à l'aide d'un banc optique dédié / équipement expert.

Figures

[0098] [Fig.1] La [Fig.1] schématise l'élaboration d'un marquage par micro-structuration d'un réseau interpénétré de polymère (RIP) par nano-impression assistée par UV sur substrat.

[0099] [Fig.2] La [Fig.2] illustre une synthèse séquentielle de RIP d'époxy OG -142 (2) et de résine biosourcée (3) avec ou sans QD sur un support (1).

[0100] [Fig.3] La [Fig.3] est un cliché d'une éprouvette en aluminium alliage 2024 traitée avec un tag.

[0101] [Fig.4] La Figure 4A et la Figure 4B sont des photos des tags RIP OG-142 + résine biosourcée avant (A) et après (B) le test de brouillard salin pendant 168h sous UVA (315-400 nm) - support ALU 2024 traités par conversion chimique TCS PACS

Exemples

[0102] Dans les exemples, lorsque le terme « tag » sera employé, il correspondra au terme « motif » ou « motif 3D » de l'invention.

[0103] Les essais sont réalisés sur :

- des éprouvettes en aluminium 2024 traitées à l'OAS fine colmatage TCS PACS (chrome III) ou traitées par conversion chimique au chrome trivalent TCS PACS fournies par Aéroprotec (Exemple 1), et
- des éprouvettes en acier ayant subi un traitement en cadmiage ou un traitement zinc-nickel (Zn-Ni) avec ou sans finition après traitement (Exemple 2).

1. *Formulation et structuration du nano-composite lorsqu'une couche d'accroche est mise en œuvre (RIP)*

[0104] Le RIP a été préparé par séquence séquentielle, illustrée par les Figures 1 et 2 : le premier réseau formé (2), ici la résine époxy OG-142 vierge, a été obtenu en déposant sur le substrat (1) quelques gouttes de ce dernier à l'aide d'un distributeur de fluide de

la marque FISNAR SL101N (avec une pression de 1,5 bar et un temps de dépôt de 0,1 seconde). L'époxy OG-142 est étalée manuellement par un moule (4) en poly (diméthyl-siloxane) (PDMS) transparent non structuré puis réticulée (6) pendant 5 min sous un rayonnement UV ($\lambda=365, 385, 395, 405$ nm). Cette étape préalable permet d'améliorer l'adhérence entre le support et le produit à marquer.

- [0105] Pour la préparation des nano-composites (3) 5 g de résine biosourcée Anycubic Plant-based UV Resin+ ont été mélangés à 300 μ l de quantum dots de CdSe@CdS dispersés dans du chloroforme ou du xylène synthétisés au laboratoire. La concentration de la dispersion colloïdale est préalablement adaptée en fonction du pourcentage massique de QD souhaité dans le nano-composite final c'est-à-dire entre 1-5% de la masse totale.
- [0106] Une goutte de nano-composite biosourcée (3) ou de résine biosourcée photoluminescente (3) ($m_{\text{goutte}}=10,2$ mg) (3) est ensuite déposée pour pouvoir gonfler le premier réseau et faire une deuxième couche en utilisant cette fois-ci la partie structurée du moule de PDMS (4) présentant les conceptions d'étiquettes choisies (QR code, code alphanumérique ou bleam). L'ensemble est directement pressé manuellement en appliquant dessus un support d'une masse égale à 225 g sur le moule (4) et en l'insolant (7) (5 minutes, à une hauteur de 86 mm) à l'aide d'une torche UV avec une puissance de 200 mW/cm² et une longueur d'onde de 365 ou 385 ou 395 ou 405 nm. Enfin, le moule PDMS (4) est décollé de la surface, laissant des structures nano-composites photoluminescentes (3) comme étiquettes sur la surface (1).
- [0107] Cette technique permet de préparer des RIPs dont les réseaux se forment selon le même mécanisme de polymérisation ou encore des RIPs combinant deux réseaux enchevêtrés de polymères de même nature, dont les propriétés sont différentes de celles du réseau simple et du même polymère.
1. *Vieillessement*
- [0108] Les échantillons ont été vieillis dans une enceinte climatique :
- cycle de 3 jours à 90°C - 65% HR (humidité relative)
 - cycle de 3 jours à 20°C - 65% HR (humidité relative)
- [0109] Ces différents essais listés ci-dessous ont été réalisés afin de connaître l'évolution de la durabilité des tags dans un milieu donné :
- [0110] - Essai d'adhérence au scotch,
- [0111] - Essai d'adhérence par jet d'eau,
- [0112] - Suivi de l'épaisseur par profilomètre,
- [0113] - Résistance aux solvants,
- [0114] - Brouillard salin neutre,
- [0115] - Analyse infra-rouge transformée de Fourier,
- [0116] - Photoluminescence,

[0117] - Extraction solide/liquide,

[0118] - Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

1. *Résistance aux solvants*

[0119] Dans l'industrie aéronautique, de nombreux solvants, tel que l'éthanol, le butanone, l'eau salée, l'eau acidifiée et la solution COMORAL DXP peuvent être utilisés pour le nettoyage des pièces métalliques. La résistance aux solvants des tags sont ici étudiées. Pour cela, les matériaux sont frottés pendant 30 s puis immergés pendant 30 min dans des solvants de polarité et de paramètre de solubilité différents (éthanol, butanone, eau salée et eau acidifiée). Ils sont ensuite essuyés puis séchés pendant 15 min sous hotte à température ambiante.

[0120] Les conditions expérimentales appliquées durant ces essais sont volontairement sévères afin d'observer plus facilement l'effet des différents solvants sur les matériaux, les éprouvettes n'étant, bien sûr, pas destinées à être immergées dans un solvant lors d'une utilisation normale.

• *Solution COMORAL DXP*

[0121] Par rapport au test de résistance pour la solution COMORAL DXP la température d'utilisation du produit doit être comprise entre 60°- 80°C avec un pH de 12.

[0122] Les éprouvettes marquées sont mis en immersion pendant 5 min dans un bécher contenant la solution COMORAL en agitation mécanique lorsque la température est de 70°C. Ils sont ensuite lavés à l'eau distillée et séchés pendant 15 min sous hôte à température ambiante.

1. *Brouillard salin neutre*

[0123] C'est un moyen de vérifier la qualité d'un matériau métallique avec revêtement protecteur contre la corrosion. Le test est réalisé dans une chambre de corrosion utilisant la norme d'essai NSS (NF ISO 9227) et ASTM B 117.

Caractéristiques de l'essai

- [0124] • La concentration en chlorure de sodium dans la solution préparée doit être de 50 g.L⁻¹ ♦ 5 g.L⁻¹.
- La densité de cette solution est comprise entre 1,029 et 1,036 à 25°C.
 - La température de la chambre de brouillard salin doit être à 35±2°C.
 - Les échantillons sont placés dans la chambre conformément à la norme d'essai (inclinaison de 20° selon la norme)
 - Aucun échantillon ne cache les autres échantillons; les gouttelettes d'un échantillon ne peuvent pas tomber sur d'autres échantillons.

1. *Spectroscopies FTIR*

[0125] Une étude spectroscopique FTIR a été réalisée à l'aide d'un spectromètre FTIR *Thermo-SCIENTIFIC*. Chaque spectre a été obtenu en effectuant 32 balayages entre 4000 et 650 cm⁻¹ avec une résolution de 2 cm⁻¹. Le spectre obtenu a été ensuite traité en

utilisant le logiciel ORIGIN.

1. *Extraction solide/liquide*

[0126] Afin d'étudier les parties solubles des matériaux étudiés, on a effectué une extraction solide-liquide à l'aide d'une cartouche cellulosique de type « Soxhlet » contenant le produit. L'extraction par Soxhlet a été réalisée à une température de 60°C en utilisant comme solvant le dichlorométhane (CH₂Cl₂) en trois cycles pour 2 g de produit broyé et séché pendant 24h sous vide.

1. *Spectroscopie RMN ¹H*

[0127] Pour pouvoir caractériser la composition chimique des extractibles, l'analyse par spectroscopie résonance magnétique nucléaire (RMN) a été réalisée à l'aide d'un spectromètre RMN de la marque Bruker avec une fréquence de 400 MHz. Les produits sont dissous dans du chloroforme deutéré (CDCl₃). Notons que la RMN ne permet que d'avoir la partie extraite de la résine.

1. *Photoluminescence*

2. *Microscope optique*

[0128] Un montage de microscopie optique de fluorescence est utilisé en prenant en compte les caractéristiques de photoluminescence des QDs de CdSe@CdS.

[0129] La source d'excitation est une diode électroluminescente présentant une bande d'émission fine centrée autour de 460 nm. Un miroir dichroïque de longueur d'onde de coupure de 505 nm permet de réfléchir cette source d'excitation vers le marqueur à base de QDs de CdSe@CdS. En réponse, celui-ci émet un signal centré autour du rouge (622-780 nm).

- *Microscope USB numérique*

[0130] On peut également exciter les étiquettes obtenues optiquement par une simple LED bleue et observée à l'aide d'un microscope USB numérique de la marque (*Dino-Lite*) à fort grossissement (250x) et avec une résolution de 1,3 Mégapixels la réponse obtenue est retransmise à l'aide d'une caméra qui permettra de prendre des photos ou vidéo.

- *A l'aide d'un smartphone*

[0131] Les étiquettes obtenues peuvent aussi être observées par un smartphone équipé d'un Clip d'objectif (grossissement) après excitation par une LED bleue. La lecture est simple et est visible à travers un appareil photo de smartphone même si la résolution de la caméra et le grossissement peuvent fluctuer en fonction de la qualité de l'appareil photo du smartphone, des fonctions de mise au point automatique et de zoom numérique.

1. *Essai d'adhérence au scotch*

[0132] Cette technique est réalisée suivant la norme ISO 2409 (sans quadrillage).

Caractéristiques de l'essai

[0133] • A l'aide du Scotch 3M 2525, couper une bande de 75 mm mini et appliquer le

centre du ruban sur la surface à contrôler. Veiller à ne pas toucher la zone travaillante du scotch (côté adhésif).

- Lisser le ruban sur 50 mm puis frotter fermement avec le bout du doigt pour chasser les bulles d'air.
- Retirer le scotch d'un coup sec sous un angle proche de 60°.
- Aucune trace du dépôt sur le scotch et aucun décollement sur la pièce ne doivent être constatés.

1. *DSC : Calorimétrie différentielle à balayage*

[0134] La calorimétrie à balayage différentiel vise à déterminer lorsque c'est possible, les températures de transition vitreuse des phases amorphes et les températures de fusion des phases cristallines. Le but est d'obtenir des informations sur la composition des phases, notamment en cas de miscibilité partielle.

Caractéristiques de l'essai

- [0135]
- Montée en température suivant trois passages :
 - Le premier passage a été effectué avec une vitesse de 10°C.min⁻¹ jusqu'à 130°C.
 - Le deuxième passage a été réalisé avec une vitesse de 10°C.min⁻¹ jusqu'à 25°C.
 - Et enfin le troisième passage s'est effectué avec une vitesse de 10°C.min⁻¹ jusqu'à 130°C.
 - Masse nano-composite réticulé entre 10 à 20 mg

I. Résultats

1. *Test d'adhérence*
2. *Adhérence au scotch :*

[0136] L'adhérence du tag au support métallique traité dépend du temps d'insolation, qui permet la formation du tag, pour éviter tout décollement de celui-ci lors de l'utilisation du scotch 3M 2525 pour pouvoir effectuer ce test. Ainsi pour pouvoir tester leurs adhérences au support métallique utilisé, les tags étudiés ont été obtenus pour des temps d'insolation de 3 min et de 5 min. Pour un temps d'insolation supérieur ou égal 5 minutes (par couches), une bonne adhérence a été observée et la lecture du bleam est toujours possible.

- *Adhérence par jet d'eau :*

[0137] Toutes les éprouvettes utilisées ont été marquées avec un temps d'insolation de 5 min par couches avant projection du jet d'eau. Ainsi un jet d'eau fin avec une haute pression frappe la surface d'une pièce à grande vitesse pendant 1 min et aucune modification de la surface de l'étiquette n'est constatée.

1. *Observations macroscopiques des RIPs vieillies à l'enceinte climatique pendant 3 jours à 90°C et 65% d'humidité relative*

[0138] Une première observation des différents échantillons vieillis montre un décollement du tag dans le cas où le RIP est constitué de l'époxy OG-142 et du nano-composite (CdSe@CdS) biosourcée due sûrement à une dégradation mécanique causé par le solvant de dispersion des QDs de CdSe@CdS, à savoir le chloroforme qui va entraîner une manque de cohésion entre la matrice de la résine biosourcée photoluminescente et les QDs de CdSe@CdS. Par contre, la lecture du bleam se fait sur l'ensemble des échantillons avant et après vieillissement.

1. *Résistance aux solvants*

[0139] Lorsque le RIP est constitué de résine OG-142 (1^e couche) et de résine biosourcée sans QD (2^e couche) une légère variation de la surface résiduelle du tag est observée, n'empêchant pas la lecture de ce dernier lorsque la butanone est utilisée.

[0140] Ainsi, il y a une complémentarité des propriétés des deux résines et la lecture du QR code est même possible après 30minutes d'immersion dans les différents solvants.

[0141] Dans le cas où le RIP est constitué de l'époxy OG-142 et du nano-composite (CdSe@CdS) biosourcée, on observe une faible altération de la surface avec les solvants tels que l'éthanol, l'eau salée ou acidifiée. Par contre avec la butanone, on observe une forte dégradation de la surface avec départ du tag dans certaines zones.

[0142] La lecture du bleam n'est plus possible après le frottement avec de la butanone.

• *Solution COMORAL DXP*

[0143] Après le test de résistance au solvant avec la solution COMORAL DXP, aucune modification de la surface n'est observée et la lecture du QR code est toujours possible pour n'importe quel type de RIP utilisé avec ou sans QDs.

1. *Evolution chimique des Réseaux interpénétrés de polymères (RIPs) : résine OG-142 et résine biosourcée*

[0144] La spectroscopie infra-rouge a été utilisée afin de mieux comprendre les différents mécanismes qui peuvent avoir lieu au sein du RIP avant et après vieillissement.

[0145] Il est constaté une absence de miscibilité entre les deux faces au cours de leurs polymérisations. Le chloroforme qui entre dans la constitution du nano-composite a une bande d'absorption caractéristique de la liaison C-Cl présent à la surface de l'époxy OG-142. Le chloroforme a donc gonflé la surface de l'époxy OG-142 réticulé avant polymérisation du nano-composite biosourcée.

[0146] A cause de la non-miscibilité des deux faces pour pouvoir caractériser la modification chimique au sein du RIP, une extraction solide/liquide des matériaux a été effectuée. L'évolution des taux d'extractible des matériaux a été déterminé. L'échantillon initial du RIP constitué de OG-142 (1^e couche) et résine biosourcée (2^e couche) présente un taux d'extractible de 0,09% ce qui met en évidence la bonne réticulation du matériau ; et lorsque ce dernier est vieilli le taux d'extractible obtenu est tellement faible qu'il ne peut pas être quantifié. Cette diminution est peut-être à

l'origine de l'augmentation de la rigidité du matériau au cours du vieillissement.

[0147] Le RIP constitués de l'époxy OG-142 (1^e couche) et du nano-composite biosourcée (2^e couche) a un taux d'extractible égal à 0.2% à l'état initial et de 0,15% lorsqu'il est vieilli à 90°C et 65% d'humidité relative pendant 3 jours. L'analyse RMN ¹H a permis de mettre en évidence la présence de chloroforme dans l'extractible, confirmant que le solvant n'est pas totalement évaporé lors du procédé.

[0148] D'un point de vue macroscopique, une réaction de gonflement de l'époxy OG-142 par le nano-composite biosourcée va entraîner une diminution de la rigidité du RIP constitué de OG-142 (1^e couche) et de nano-composite biosourcée (2^e couche). Ces effets sont en partie réversibles. A long terme, la réversibilité de ces phénomènes « physiques » peuvent être altérée par les réactions chimiques qui seront peut-être causées par le chloroforme. Toutefois, la diminution du taux d'extractible semble indiquer que la réticulation du matériau continue au-delà du process.

1. *Brouillard salin*
2. *Traitement TCS PACS*

[0149] Dans le cas où les éprouvettes en aluminium 2024 sont traitées par conversion chimique avec process de TCS PACS, elles seront placées dans une chambre de corrosion pendant 168h avec un angle d'inclinaison de 20° et un pH de 7,07. Les photos obtenues après traitement au brouillard salin pour les RIP constitués d'époxy OG-142 (1^e couche) et de résine biosourcée (2^e couche) démontrent qu'*aucune amorce ni pique au niveau de l'éprouvette ou des tags et la lecture du QR code est toujours possible. Ainsi le traitement au TCS PACS n'a aucune influence sur le tag du RIP constitué d'époxy OG-142 vierge et de résine biosourcée. Le tag du RIP constitué de l'époxy OG-142 (1^e couche) et de la résine biosourcée (2^e couche) ne présente aucune modification chimique ni visuelle après les tests de brouillard salin.*

[0150] La présence de corrosion par piqures au niveau du tag seulement est observée. Ces piqures sont induites par le nano-composite biosourcée (composé de chloroforme et de QD de CdSe@CdS). La corrosion par piqure se produit quand l'aluminium est mis en contact avec une solution aqueuse contenant des ions halogénures, le plus fréquemment des ions chlorures. En effet, l'étude de la spectroscopie infra-rouge à l'état initial a permis de constater qu'il y a une diffusion de la solution de chloroforme contenu dans le nano-composite biosourcée au sein de l'époxy OG-142. A partir de ce résultat 3 hypothèses sont mis en place :

- Les ions chlorures contenus dans le chloroforme vont migrer vers la surface de l'aluminium et déstabilisaient le film protecteur (traitement TCS PACS) ;
- L'aluminium sous-jacent se dissout alors pour former des ions Al³⁺, qui s'hydrolysent au contact de l'électrolyte ;

[0151] $2 \text{ Al} + 6 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ Al}^{3+} + 3 \text{ H}_2$

- L'action combinée de conditions environnementales (chlorures/température/humidité) et de contraintes développe la fissuration et le mécanisme de corrosion par contrainte.

[0152] L'étude de la modification chimique après brouillard salin du tag de RIP constitué de l'époxy OG-142 et de nano-composite biosourcée a permis de constater deux zones de dégradation :

- Zone 1 : on observe une forte absorption d'eau ce qui va correspondre à une dilution des différentes fonctions chimiques qui constitué le RIP avec disparition de certain bande caractéristique. De plus la bande d'absorption à 3466 cm^{-1} dus aux vibrations d'élongation des groupes O-H devient de plus en plus large avec une augmentation en intensité ; ceci peut correspondre à une absorption de l'eau ou à une accumulation des produits de dégradation.
- Zone 2 : La bande à 1724 cm^{-1} , relatif aux vibrations d'élongation des groupements carbonyle de l'ester ($\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{R}'$), décroît fortement. En effet, les molécules d'eau interagissent avec les groupements carbonyles par liaison hydrogène entraînant une rétro-estérification avec une formation de l'acide et de l'alcool correspondant. Et plus la quantité d'eau absorbée augmente, au sein de la matrice polymère, plus les groupements carbonyles libres diminuent au profit des groupements carbonyles liés. Ainsi, la dégradation des groupements $\text{C}=\text{O}$ a lieu au cours du temps.

[0153] La dégradation du matériau a pu être observée au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDX.

[0154] A l'état initial, la matrice du RIP est constituée des éléments C, O et des différentes particules métalliques qui constitue l'aluminium. Après brouillard salin, on observe la présence de particules intermétalliques de couleur noire et de forme irrégulière précipitées à la surface du tag constitué de silicium (Si) et de magnésium (Mg). A partir de ces résultats deux hypothèses ont été développées :

- L'éprouvette d'aluminium est constituée de Mg et Si à l'état initial qui peuvent se combiner pour donner du siliciure de magnésium (Mg_2Si) au niveau des joints de grain.
- Mais la présence d'un milieu agressif dissout cette phase en laissant derrière elle une cavité, qui peut agir comme un site de nucléation des piqures de corrosion.

[0155] Des résultats de cette étude de la tenue à la corrosion au brouillard salin pour un exemple de tag (RIP OG-142 + résine biosourcée) sur éprouvette alu 2024 traitée en conversion chimique (TCS PACS) est illustré à la [Fig.4], où la Figure 4A représente une photo du tag avant le test au brouillard salin, et la photo 4B après le test au brouillard salin (168h).

1. *Bilan*

[0156] Lorsque le RIP est constitué de l'époxy OG-142 et de la résine biosourcée on constate une amélioration de toutes les propriétés :

- Tout d'abord l'adhérence entre le support et le tag ; le tag devient de plus en plus difficile à enlever.
- Le tag résiste aux solvants tels que l'éthanol, la butanone, l'eau salée, l'eau acidifiée et la solution COMORAL : il y a donc complémentarité des propriétés entre l'époxy OG-142 et la résine biosourcée.
- Aucune modification chimique ou visuelle du tag n'a été observée après les tests de brouillard salin pour les éprouvettes traités au TCS/PACS.

[0157] Par contre si le RIP est constitué de l'époxy OG-142 et du nano-composite (CdSe@CdS) biosourcée, on a constaté:

- Un décollement du tag au cours du vieillissement à 90°C et 65% d'humidité relative.
- Avec le test de résistance aux solvants on constate une amélioration des propriétés sauf dans le cas de la butanone où on a observé une forte dégradation de la surface avec départ du tag dans certaines zones.
- Après le test au brouillard salin pour les éprouvettes traitées au TCS/PACS, on constate une modification très marquée de la structure chimique avec la présence de certains marqueurs de corrosion au niveau de la surface du tag .

[0158] A partir de ses différents résultats lors de l'étude du réseau interpénétré de polymères (RIP) constitués de l'époxy OG-142 et de la résine biosourcée, il a été observé une excellente adhérence entre le marquage et le substrat pour n'importe quel support utilisé (aluminium traité, acier traité, verre, papier, polymère, etc.) pour le marquage. Par ailleurs, une forte amélioration globale de la résistance mécanique et chimique du marquage est également constatée.

[0159] Les résultats sont résumés ci-après pour les deux types de substrat

[0160] Exemple 1 : Substrat en aluminium

[0161] Exemple 1.1: OG-142(5°) + CdSe@CdS dispersé dans du chloroforme

[0162] Exemple 1.2 : OG-142(5°) + Chloroforme

[0163] Exemple 1.3 : OG-142(5°) + CdSe@CdS

[0164] Exemple 1.4 : RIP : OG-142 + nano-composite biosourcée CdSe@CdS (2couches)

[0165] Exemple 1.5 : Résine biosourcée + CdSe@CdS dispersé dans du chloroforme

[0166] Exemple 1.6 : Résine biosourcée

[0167] Exemple 1.7: OG-142 (25°) + xylène

[0168] Exemple 1.8 : OG-142 (25°) + CdSe@CdS dispersé dans du xylène

[0169] Exemple 1.9 : RIP: OG-142 + R.biosourcée (2 couches)

[0170] Exemple 1.10 : R.Biosourcée + Carbone

- [0171] Exemple 1.11 : R.Biosourcée + Graphène
- [0172] Les résultats sont détaillés dans le tableau 1 :

[0173] [Tableaux1]

	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
Viellissement 90°C/65% HR pendant 3jours	modification de l'architecture macromoléculaire		Aucune déformation à la surface.	Décollement du tag + modification de l'architecture macromoléculaire.	Modification de l'architecture macromoléculaire + décollement du tag.
Brouillard salin Temps = 168h	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de piqures au niveau des tags et au bords de la résine - Départ de corrosion - Présence de solvant dans à l'intérieure du tag - Perte de l'information; - Perte de la PL sur la surface résiduelle 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de piqures au niveau des tags, au bords de la résine: départ de corrosion; - Présence de solvant dans à l'intérieure du tag - Perte de l'information. 	<ul style="list-style-type: none"> - Perte de la PL des CdSe@CdS mais lecture toujours possible ; - Pas de décollement ni de gonflement ; - Absence de piqures et de point noir. 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de point noir au niveau des tags; - Corrosion uniquement au niveau du tag ; - Perte de l'information 	- Décollemen
Résistance aux solvants	<ul style="list-style-type: none"> - Ethanol et Butanone : après 30s de frottement. - Eau salée et eau acidifiée : pas de changement au niveau du tag 			<ul style="list-style-type: none"> variation de l'épaisseur, - Avec l'eau acidifié, l'eau salée et l'éthanol la lecture du bleam est toujours possible. - A l'inverse, avec le butanone : dégradation du tag. 	- Décollemen

Solution COMORAL	Aucune modification de la surface et la lecture du bleam est toujours possible	Très faible perte de la surface résiduelle du tag mais n'affecte pas le bleam	Aucune modification de la surface et la lecture du bleam est toujours possible	Décollement de l'intégralité du tag
-------------------------	--	---	--	-------------------------------------

	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	1.11
Vieillisement 90°C/65% HR pendant 3 jours	Aucune déformation n'est constatée à la surface de l'étiquette du bleam par rapport à l'état initial et la lecture est toujours possible					
Brouillard salin traitement cadmiage ou zinc/nickel Temps = t = 96h-360h-500h	- Tags conformes et lectures possible					
Résistance aux solvants	- Ethanol : Dissolution après 30s de frottement plus visible lorsque la taille du QR-code est de 5mm. - Eau salée et eau acidifiée : le polymère n'est pas résistant aux	Aucune modification de la surface et la lecture du bleam est toujours possible				

	solvants. - Butanone : pas de changement notable.		
Solution COMORAL		Décollemen t de l'intégralité du tag	Aucune modification de la surface et la lecture du bleam est toujours possible

[0174] *PL : Photoluminescence*

Exemple 2 : Substrat en aluminium

[0175] Exemple 2.1: OG-142(5°) + CdSe@CdS dispersé dans du chloroforme

[0176] Exemple 2.2 : OG-142(5°) + Chloroforme

[0177] Exemple 2.3 : OG-142(5°) + CdSe@CdS

[0178] Exemple 2.4 : RIP : OG-142 + nano-composite biosourcée CdSe@CdS (2couches)

[0179] Exemple 2.5 : Résine biosourcée + CdSe@CdS dispersé dans du chloroforme

[0180] Exemple 2.6 : Résine biosourcée

[0181] Exemple 2.7: OG-142 (25°) + xylène

[0182] Exemple 2.8 : OG-142 (25°) + CdSe@CdS dispersé dans du xylène

[0183] Exemple 2.9 : RIP: OG-142 + R.biosourcée (2 couches)

[0184] Exemple 2.10 : R.Biosourcée + Carbone

[0185] Exemple 2.11 : R.Biosourcée + Graphene

[0186] Les résultats sont détaillés dans le tableau 2 :

[0187] [Tableaux2]

	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
Viellissement t 90°C/65% HR pendant 3 jours	Tags conformes après vieillissement et lecture des tags possible			Décollement du tag avec modification de l'architecture macromoléculaire	Une modification de l'architecture macromoléculaire est très marquée avec décollement du tag
Brouillard salin traitement cadmiage ou zinc/nickel Temps = t = 96h-360h-500h	Avant et après BS : – Tags conformes et lectures possibles				
Résistance aux solvants	– Ethan ol et Butan one : dissol ution après 30s de frotte ment. – Eau salée et eau acidif iée : pas de chang ement au nivea u du			Variation de l'épaisseur : – Avec l'eau acidifiée, l'eau salée et l'éthanol la lecture du bleam est toujours possible – A l'inverse , avec le butanone : dégradation du tag	– Décollement dû à un manque d'adhérence entre la matrice de la résine biosourcée photoluminescente et les nanoparticules de CdSe@CdS

	tag			
Solution COMORAL	Aucune modification de la surface et la lecture du bleam est toujours possible			Décollement du l'intégralité du tag

	2.6	2.7	2.8	2.9	2.10	2.11
Vieillisement 90°C/65% HR pendant 3 jours	Aucune déformation n'est constatée à la surface de l'étiquette du bleam par rapport à l'état initial et la lecture est toujours possible					
Brouillard salin traitement cadmiage ou zinc/ nickel Temps = t = 96h-360h-5 00h	Avant et après BS: - Tags conformes et lectures possible					
Résistance aux solvants	- Ethanol : dissolution après 30s de frottement plus visible lorsque la taille du QR-code est de 5mm. - Eau salée et eau acidifiée : le polymère n'est pas résistant aux	Aucune modification de la surface et la lecture du bleam est toujours possible				

	solvants. - Butanone : pas de changement notable.		
Solution COMORA L		Décollemen t de l'intégralité du tag	Aucune modification de la surface et la lecture du bleam est toujours possible

[0188] **Exemple 3 : Différentes réalisations de motifs ont été effectuées :**

[0189] **Réalisation 1 :** réalisation d'une éprouvette en aluminium alliage 2024 traitée avec un tag selon l'invention ([Fig.3]).

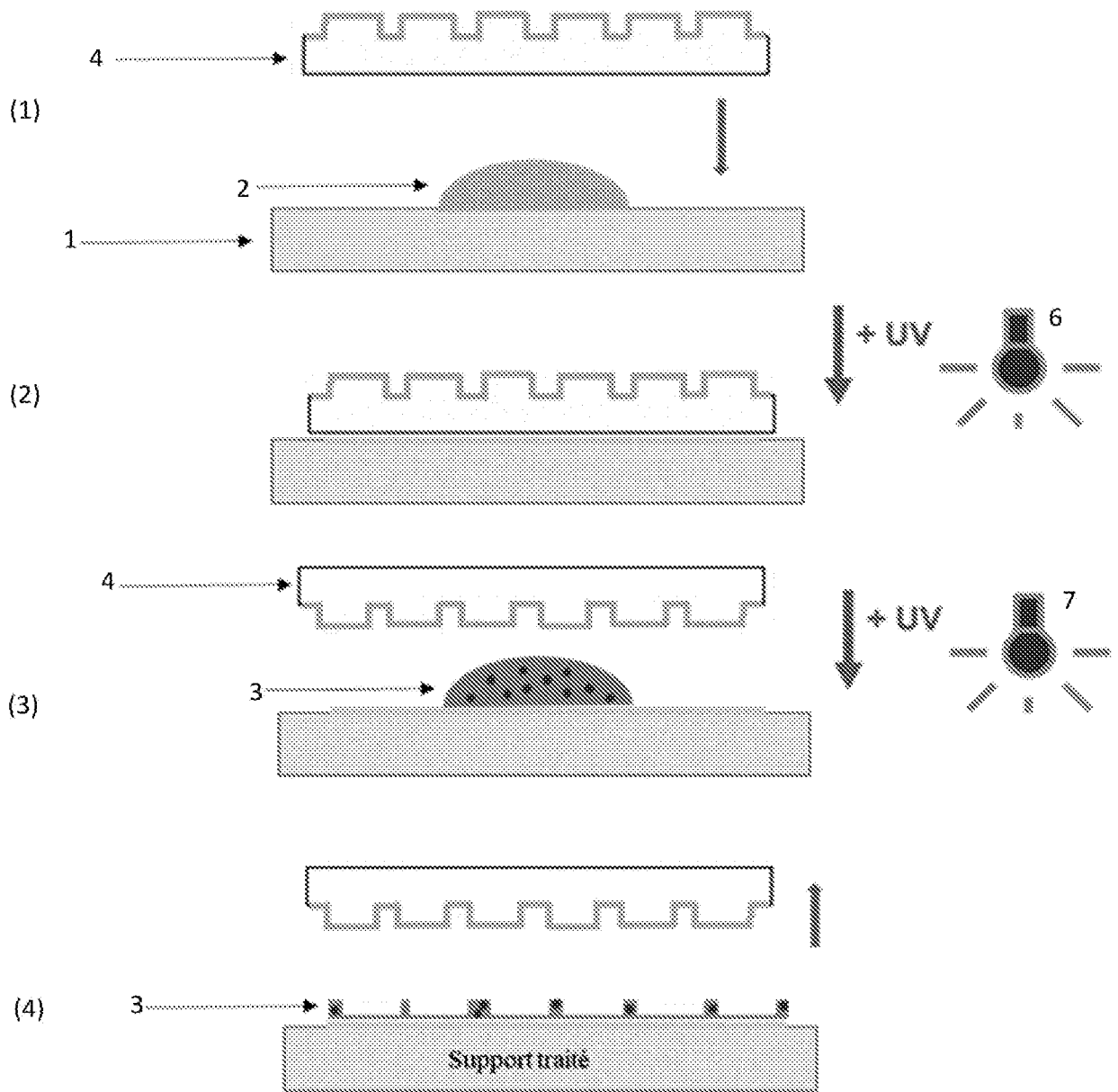
[0190] **Réalisation 2 :** réalisation de tags RIP OG-142 + résine biosourcée avant ([Fig.4] A) et après ([Fig.4] B) le test de brouillard salin pendant 168h sous UVA (315-400 nm) - support ALU 2024 traités par conversion chimique TCS PACS.

Revendications

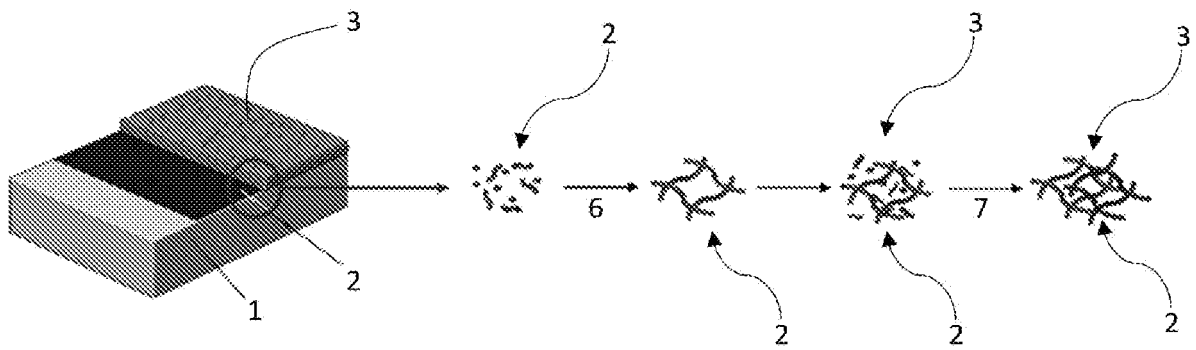
- [Revendication 1] Procédé de marquage 3D d'un substrat, ledit procédé comprenant :
L'application d'une résine marqueuse photoréticulable sur une surface dudit substrat ;
L'application d'un tampon flexible et transparent comportant au moins un motif structuré topographiquement sur ladite résine appliquée au substrat, générant un motif 3D ;
La réticulation sous UV du motif 3D généré.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1 tel que la résine marqueuse photoréticulable est une résine biosourcée photoluminescente.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 tel que la résine marqueuse photoréticulable est chargée en ce qu'elle comprend outre une résine photoréticulable des nanoparticules marqueuses.
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 3 tel que le procédé comprend l'étape de mélange desdites nanoparticules marqueuses à ladite résine photoréticulable, préalablement à l'étape d'application de ladite résine marqueuse photoréticulable ainsi obtenue.
- [Revendication 5] Procédé selon la revendication 4 tel qu'il comprend préalablement à l'étape de mélange, la mise en dispersion desdites nanoparticules dans un solvant organique choisi parmi le chloroforme, le xylène, préférentiellement le xylène.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, tel qu'il comprend préalablement à l'étape d'application de la résine une étape de dépôt d'une couche d'accroche sur ladite surface du substrat.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que le substrat est choisi parmi les métaux, leurs alliages et leurs oxydes; les dérivés cellulosiques; le silicium ; les tissus ; les verres ; les céramiques ; les polymères.
- [Revendication 8] Procédé selon les revendications 5 et 7, tel que le substrat est l'aluminium, éventuellement revêtu d'une couche d'accroche, et que le solvant est le xylène.
- [Revendication 9] Procédé selon les revendications 5 et 7, tel que le substrat est l'acier et que le solvant est le xylène ou le chloroforme.
- [Revendication 10] Procédé selon les revendications 6 et 7, tel que le substrat est le carton revêtu d'une couche d'accroche.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et 6, tel que la résine est choisie parmi les résines à fonctions esters, et que le substrat

est revêtu d'une couche d'accroche.

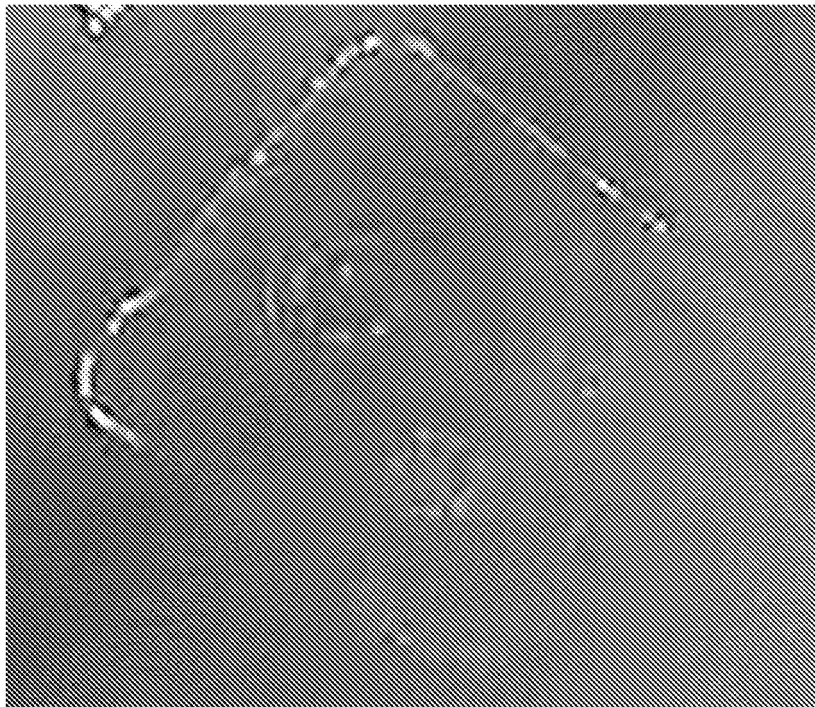
[Fig. 1]



[Fig. 2]

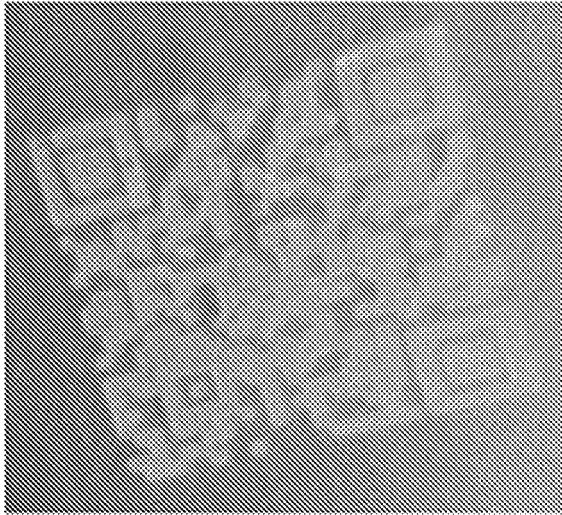


[Fig. 3]

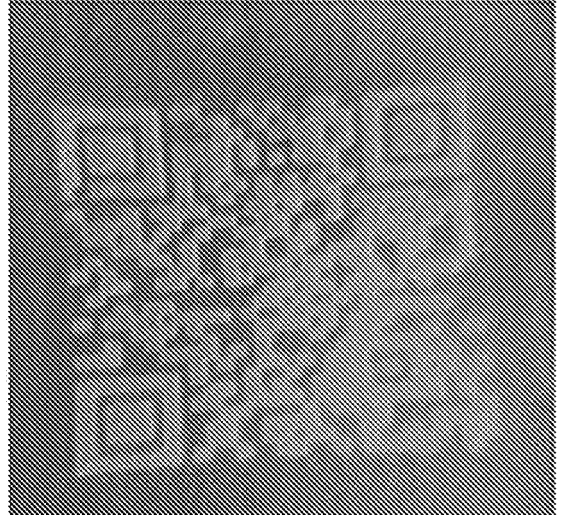


[Fig. 4]

A



B



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 920187
FR 2306214

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		
Y	WO 2014/184560 A1 (RUE INTERNAT LIMITED DE [GB]) 20 novembre 2014 (2014-11-20) * figure 9 *	1-11	B81C 1/00 G03F 7/00
Y	GB 2 595 310 A (STENSBORG AS [DK]) 24 novembre 2021 (2021-11-24) * page 12, ligne 21 - ligne 24 *	1-11	
A	EP 3 424 740 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 9 janvier 2019 (2019-01-09) * alinéa [0053] - alinéa [0054]; revendication 1 *	2	
A	WO 2011/064162 A2 (BASF SE [DE]; GRIGORENKO NIKOLAY A [CH]; RICHERT MICHELLE [FR]) 3 juin 2011 (2011-06-03) * pages 7,9,17 *	3-5,8-11	
A	WO 2006/047215 A2 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY [US]; COE-SULLIVAN SETH [US] ET AL.) 4 mai 2006 (2006-05-04) * page 15, ligne 14 *	3-5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	EP 2 886 356 A2 (GIESECKE & DEVRIENT GMBH [DE]) 24 juin 2015 (2015-06-24) * alinéa [0037] *	1	B42D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 novembre 2023		Langbroek, Arjen	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2306214 FA 920187**

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 **30-11-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014184560 A1	20-11-2014	AU 2014266991 A1	12-11-2015
		EP 2996886 A1	23-03-2016
		GB 2514338 A	26-11-2014
		WO 2014184560 A1	20-11-2014

GB 2595310 A	24-11-2021	GB 2595310 A	24-11-2021
		US 2021364913 A1	25-11-2021

EP 3424740 A1	09-01-2019	CN 110831773 A	21-02-2020
		EP 3424740 A1	09-01-2019
		JP 2020524097 A	13-08-2020
		JP 2022044672 A	17-03-2022
		JP 2023160940 A	02-11-2023
		US 2019009483 A1	10-01-2019
		WO 2019010149 A1	10-01-2019

WO 2011064162 A2	03-06-2011	AU 2010323218 A1	14-06-2012
		CA 2781785 A1	03-06-2011
		CN 102639651 A	15-08-2012
		EP 2504400 A2	03-10-2012
		EP 3287497 A2	28-02-2018
		JP 6164845 B2	19-07-2017
		JP 2013512291 A	11-04-2013
		JP 2015193261 A	05-11-2015
		KR 20120123294 A	08-11-2012
		MX 367026 B	01-08-2019
		PL 2504400 T3	28-02-2018
		RU 2012126600 A	20-01-2014
		US 2012301639 A1	29-11-2012
		US 2016355693 A1	08-12-2016
		US 2018002551 A1	04-01-2018
WO 2011064162 A2	03-06-2011		

WO 2006047215 A2	04-05-2006	AT E470959 T1	15-06-2010
		EP 1803174 A2	04-07-2007
		EP 1807863 A2	18-07-2007
		EP 2254393 A1	24-11-2010
		EP 2498274 A1	12-09-2012
		JP 5491698 B2	14-05-2014
		JP 5689842 B2	25-03-2015
		JP 2008517743 A	29-05-2008
		JP 2008518401 A	29-05-2008
		JP 2012134506 A	12-07-2012
		JP 2012142296 A	26-07-2012
		KR 20070085282 A	27-08-2007
		KR 20070088623 A	29-08-2007

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2306214 FA 920187**

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 **30-11-2023**
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
		KR 20130133081 A	05-12-2013
		TW I440205 B	01-06-2014
		TW 200621382 A	01-07-2006
		US 2006196375 A1	07-09-2006
		US 2008001167 A1	03-01-2008
		WO 2006047215 A2	04-05-2006
		WO 2006135435 A2	21-12-2006

EP 2886356	A2	24-06-2015	
		DE 102013019585 A1	21-05-2015
		EP 2886356 A2	24-06-2015
