



(11) **EP 2 361 125 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
23.12.2015 Bulletin 2015/52

(51) Int Cl.:
A63C 19/06 (2006.01) A63B 71/06 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **09760947.3**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2009/052001

(22) Date de dépôt: **20.10.2009**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2010/046593 (29.04.2010 Gazette 2010/17)

(54) **PROCÉDÉ DE DÉLIMITATION D'UNE AIRE DE SPORT OU DE JEU AU MOYEN D'UN MATÉRIAU
À TRANSITION DE SPIN THERMOCHROME**

VERFAHREN ZUM DEFINIEREN EINES SPORT- ODER SPIELBEREICHES MITTELS EINES
THERMOCHROMATISCHEN SPIN-ÜBERGANGSMATERIALS

METHOD FOR DEFINING A SPORTS OR PLAYING AREA BY MEANS OF A THERMOCHROMATIC
SPIN TRANSITION MATERIAL

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**

- **SALMON, Lionel**
F-11000 Carcassonne (FR)
- **MOLNAR, Gabor**
F-31400 Toulouse (FR)
- **COBO, Saioa**
F-38340 Voreppe (FR)
- **RECHIGNAT, Lionel**
F-31400 Toulouse (FR)

(30) Priorité: **23.10.2008 FR 0857196**

(43) Date de publication de la demande:
31.08.2011 Bulletin 2011/35

(73) Titulaire: **Centre National de la Recherche
Scientifique
(CNRS)
75016 Paris (FR)**

(74) Mandataire: **Blot, Philippe Robert Emile
Cabinet Lavoix
2, place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)**

(72) Inventeurs:
• **BOUSSEKSOU, Azzedine**
F-31100 Toulouse (FR)

(56) Documents cités:
WO-A1-90/13340 DE-A1- 2 620 037
DE-U1- 29 517 127 FR-A1- 2 637 406
FR-A1- 2 898 910 US-A- 5 394 824

EP 2 361 125 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne un nouveau procédé de marquage de surfaces.

[0002] Dans de nombreuses applications, il est nécessaire de marquer des surfaces de façon réversible. Il en est ainsi notamment des terrains de sport et, plus précisément, des salles multisports. Jusqu'à présent, la surface du terrain est marquée par les différentes délimitations de plusieurs terrains correspondant à des sports distincts. Cependant, l'enchevêtrement des différentes délimitations en rend la lecture difficile, tant pour les sportifs que pour les arbitres.

[0003] Il est donc désirable de mettre à disposition un nouveau procédé de marquage de surface, réversible, grâce auquel les délimitations de chaque terrain pourraient être rendues visibles sélectivement, puis disparaître au profit de celles d'un autre terrain.

[0004] De plus, dans le cadre de marquage de surfaces, il serait tout à fait intéressant de pouvoir détecter le contact avec ces surfaces marquées. Ceci permettrait en effet de détecter l'impact d'un ballon ou de tout autre projectile, ou le contact par un sportif, et ce pour assister la tâche des arbitres. En effet, les problèmes liés aux décisions arbitrales dans le milieu sportif ont conduit à l'assistance de l'arbitrage par la vidéo, qui permet, en cas de doute de l'arbitre sur une action litigieuse (par exemple, le dépassement d'une ligne), de faire appel au ralenti des actions de jeu. L'inconvénient de ce dispositif est la nécessité d'arrêter le jeu et d'attendre la décision prise par des personnes tierces. La détection de l'impact ou du contact, directement sur la ligne marquée, permettrait donc d'éviter de recourir à ce dispositif et d'arbitrer en temps réel.

[0005] La présente invention se propose donc de résoudre ces différents problèmes en mettant à disposition un nouveau procédé de marquage de surface.

[0006] Les matériaux à transition de spin thermochromes présentent un changement de propriétés magnétiques et optiques correspondant à un déplacement d'électrons intramoléculaire. Ainsi, le phénomène de transition de spin, à une température donnée, s'accompagne d'un changement de couleur. Néanmoins, les applications de tels matériaux pour le marquage de surface sélectif, notamment dans le milieu sportif, n'avaient jamais été envisagées. Par ailleurs, la faisabilité de dispositifs comprenant ces composés, ainsi que leur utilisation et leur longévité, notamment dans des conditions extérieures, n'avaient pas été suggérés.

[0007] FR2637406 décrit un procédé de délimitation au moyen d'un matériau thermochrome.

[0008] FR2898910 décrit des matériaux à transition de spin sans suggérer leur utilisation potentielle pour le marquage.

[0009] US5394824 décrit l'utilisation d'un matériau thermochrome pour détecter les contacts sur une ligne.

[0010] Ainsi, selon un premier objet, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'une ligne ou surface de délimitation d'une aire de sport ou de jeu comprenant :

- l'application d'une composition comprenant un matériau à transition de spin thermochrome dans une base polymère et éventuellement un solvant, tel que ledit matériau présente une température de transition de spin supérieure à la température ambiante, sur un matériau isolant thermiquement.

[0011] La présente invention est basée sur la découverte que des composés à transition de spin thermochromes, préalablement sélectionnés en fonction de leur température de transition de spin et présentant un changement de couleur significatif, instantané et réversible, avec ou sans hystérésis thermique (effet mémoire), rend possible la réalisation d'une peinture thermosensible permettant de délimiter des surfaces, de façon sélective. Ceci trouve une application tout à fait originale et inattendue dans le domaine des terrains multisports, par exemple.

[0012] Le phénomène de transition de spin a un effet sans corrosion qui ne présente pas de fatigabilité. Le principe de détection est basé sur le fait que, en appliquant un chauffage, le matériau à transition de spin va passer, de part et d'autre de sa température à transition de spin, de l'état de bas spin à l'état de haut spin. Cette transition induite par l'augmentation de température du matériau s'accompagne du changement de couleur de celui-ci.

[0013] L'élévation en température a pour but d'élever la température dudit matériau à une température supérieure à ladite température de transition de spin. Elle peut être réalisée par tout moyen connu en soi. Ainsi, on peut notamment citer le passage d'un courant électrique dans une résistance chauffante disposée sur l'aire à marquer, préalablement à l'application dudit matériau à transition de spin.

[0014] On peut également mentionner le passage d'air chaud sur l'aire marquée, par exemple par soufflage d'air chaud.

[0015] L'effet peut être auto-réversible ou non selon la nature du matériau à transition de spin utilisé. On comprend par auto-réversible la capacité du matériau à transition de spin de revenir de son état de haut spin à son état de bas spin, instantanément, du seul fait du retour de sa température à la température ambiante, par arrêt de chauffage (arrêt du courant dans la résistance chauffante ou arrêt du passage d'air chaud).

[0016] Ainsi, si un effet auto-réversible est désiré, un matériau à transition de spin sans hystérésis est préférentiellement utilisé. Ainsi, tant que le matériau est chauffé et maintenu à une température supérieure à celle de sa température de transition, la couleur de haut spin est maintenue. En revanche, dès lors que le matériau refroidi revient à une température inférieure à la température de transition de spin, le matériau revient à sa couleur initiale de bas spin. Ainsi, pour marquer

les aires d'un terrain de jeu et/ou de sport, il suffit de maintenir les lignes de délimitation à une température supérieure à la température de la transition de spin du matériau utilisé. Ce mode de réalisation s'applique notamment lorsque l'élévation en température du matériau à transition de spin est réalisée par passage d'un courant dans une résistance chauffante disposée sur la surface à marquer, préalablement à l'application de dudit matériau. Pour faire disparaître la

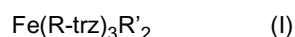
couleur, il suffit de diminuer la température, par exemple en revenant à la température ambiante, en arrêtant le courant. **[0017]** Si, en revanche, on ne souhaite pas un effet auto-réversible, un matériau à transition de spin avec hystérésis doit être utilisé. Le cycle d'hystérésis compris entre T_{bas spin} et T_{haut spin}, doit être tel que T_{bas spin} < T_{ambiante} < T_{haut spin}, de sorte que le matériau chauffé conserve sa couleur de haut spin, même à température ambiante. Ainsi, pour marquer les différentes aires d'un terrain de jeu et/ou de sport, il suffit de chauffer une fois les lignes de délimitation sur lesquelles le matériau a été appliqué à température supérieure à la température à transition de spin (ou T_{haut spin} dans le cas d'un matériau avec hystérésis). Une fois la transition effectuée et la couleur de haut spin apparue, le matériau peut revenir à température ambiante, tout en conservant sa couleur de haut spin. Ce mode de réalisation s'applique avantageusement dans le cas où l'élévation en température est réalisée par passage d'air chaud. Un composé à hystérésis peut cependant également être utilisé avec le passage d'un courant dans la résistance chauffante de façon à obtenir une température supérieure T_{haut spin}, puis, l'arrêt du courant, avec maintien de la couleur de haut spin.

[0018] Pour faire disparaître la couleur de haut spin du matériau à hystérésis, il faut alors diminuer la température à une température inférieure à T_{bas spin}. Ceci peut notamment être réalisé par passage d'air froid, notamment soufflage d'air refroidi.

[0019] Les matériaux à transition de spin thermochromes convenant à l'invention peuvent être choisis parmi tout matériau à transition de spin thermochrome, ayant une température de transition de spin supérieure à la température ambiante, avec ou sans hystérésis thermique. Le choix des matériaux se fait donc notamment en fonction de la température de transition. Ainsi, comme cela est expliqué plus haut, il convient de choisir une température de transition de spin supérieure à la température ambiante, mais, pour des raisons d'économie d'énergie et de sécurité (risques de brûlures), cette température de transition de spin devra être choisie la moins élevée possible. Ainsi, les matériaux à transition de spin thermochromes convenant à l'invention présentent une température de transition de spin supérieure à la température ambiante, notamment comprise entre 20°C et 85°C.

[0020] Ainsi, le matériau à transition de spin sera convenablement choisi en fonction de la température ambiante du terrain de sport/jeu considéré. Ainsi, pour les terrains de sport en salle, où la température est réglementée à 18°C, un matériau dont la température de transition de spin est comprise entre 20°C et 85°C peut être utilisé. Pour les sports extérieurs, tels que le tennis, où la température du terrain peut être très élevée, il conviendra de déterminer la température maximale que pourra atteindre le terrain pour choisir un matériau dont la température à transition de spin est supérieure à cette température maximale.

[0021] Les matériaux convenant à l'invention doivent également être choisis en fonction de leur couleur de haut spin et de bas spin, de sorte que le passage d'une couleur à une autre soit parfaitement distinct. De plus, la couleur dans l'état de haut spin doit être bien visible pour les utilisateurs. Ainsi, les inventeurs ont découvert que les matériaux à transition de spin thermochromes comprenant le fer, et plus préférentiellement le ligand triazole ou pyrazine, éventuellement substitué, convenaient au procédé selon l'invention. Ainsi, on peut notamment citer des composés de formule (I) ou (II) suivantes :

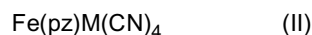


où :

R, substituant du ligand triazole, représente un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi les groupes amino ou alkyle en C₂-C₁₀, et

R', contre ion est l'anion NO₃⁻, BF₄⁻, Br⁻ ou p-toluènesulfonate (p-tol) ; et trz représente le ligand triazole

ou



où

pz représente le ligand pyrazine, et

M représente un métal choisi parmi Pt, Pd, Ni.

[0022] Préférentiellement, le substituant du groupe triazole est situé en position 4 du groupe triazole. On peut ainsi notamment citer les composés suivants :

$\text{Fe(4-NH}_2\text{-trz)}_3(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe(4-NH}_2\text{-trz)}_3(\text{BF}_4)_2$, $\text{Fe(4-NH}_2\text{-trz)}_3\text{Br}_2$, $[\text{Fe(4-}n\text{-butyl-trz)}_3][\text{p-tol}]_2$, $[\text{Fe(4-}n\text{-pentyl-trz)}_3][\text{p-tol}]_2$, $[\text{Fe(4-}n\text{-hexyl-trz)}_3][\text{p-tol}]_2$, $[\text{Fe(4-}n\text{-heptyl-trz)}_3][\text{p-tol}]_2$, $[\text{Fe(4-}n\text{-heptyl-trz)}_3]\text{Br}_2$, Fe(pz)Pt(CN)_4 , Fe(pz)Pd(CN)_4 , Fe(pz)Ni(CN)_4 .

[0023] Les matériaux précités comportant un ligand triazole présentent une couleur blanche à l'état de haut spin, tandis qu'à l'état de bas spin ils sont roses/violet. Les matériaux précités comportant un ligand pyrazine présentent une couleur rouge à l'état de haut spin, tandis qu'à l'état de bas spin ils sont jaunes.

[0024] Les composés de formule (I) dans laquelle R représente un groupe 4-amino sont notamment décrits dans Journal of Structural Chemistry, 1995, 36, 1, 120-127.

[0025] Les composés de formule (I) dans laquelle R représente un groupe 4-alkyle et R' représente un anion p-toluènesulfonate sont notamment décrits dans New J. Chem., 2001, 25, 144.

[0026] Le composé de formule (I) dans laquelle R représente un groupe 4-*n*-heptyle et R' représente un anion Br⁻ est notamment décrit dans l'article Synthetic Metals, 2004, 142, 243.

[0027] Dans le mode de réalisation du procédé selon l'invention où l'élévation en température est réalisée par passage de courant électrique dans une résistance chauffante, il est préférable d'appliquer une plaque de matériau conducteur entre ladite résistance chauffante et ledit matériau à transition de spin. L'effet de cette plaque de matériau conducteur est d'homogénéiser la température et par conséquent de limiter les phénomènes de surchauffe qui pourraient être occasionnés par la résistance chauffante. Ainsi, une plaque de métal convient parfaitement à cet effet.

[0028] Le procédé selon l'invention peut comprendre également l'application d'une couche de matériau isolant thermiquement sur ladite surface à marquer, et ce préalablement à l'application éventuelle de ladite résistance chauffante. A titre de matériau isolant, on peut notamment citer le polyuréthane, sous forme de couche par exemple, d'épaisseur comprise entre 0,1 mm et 5 mm. Des plaques de polyuréthane fabriquées par Allrin et commercialisées par Périchard Plastiques conviennent tout à fait au procédé selon l'invention.

[0029] A titre de résistance chauffante, on peut citer tout fil métallique conducteur, habituellement utilisé à cet effet. Généralement, une résistance comprise entre 1 et 100 Ω/m est appropriée, préférentiellement environ 25 Ω/m . La résistante peut notamment être commandée par un contrôleur de température.

[0030] Le circuit électrique ainsi constitué peut également comprendre tout élément électrique, connu en soi, permettant d'améliorer les performances du dispositif chauffant.

[0031] L'application du courant dans la résistance peut se faire sur secteur ou au moyen d'un générateur. Un courant d'intensité comprise entre 0,1 et 5 A, préférentiellement inférieur à environ 1 A, convient généralement.

[0032] Lorsque l'élévation en température est réalisée par application d'air chaud sur lesdites lignes ou surfaces, ceci peut être notamment réalisé par tout moyen connu en soi, notamment au moyen d'un système de soufflage d'air chaud basé sur le principe du sèche-cheveux que l'on passe au dessus des lignes ou surfaces de délimitation.

[0033] L'application du matériau à transition de spin thermochrome est effectuée préférentiellement au moyen d'une composition comprenant ledit matériau, en mélange dans une base polymère et éventuellement un solvant. Ainsi, à titre de polymère, on peut notamment citer le polyvinylacétate, et à titre de solvant l'acétonitrile ou l'eau.

[0034] Selon un mode de réalisation avantageux, la composition comprend entre 10% et 90% de polymères et entre 90% et 10% du matériau à transition de spin (en moles). Une composition particulièrement avantageuse comprend 20% molaires de matériau à transition de spin et 80% molaires de polyvinylacétate. La composition est réalisée par mélange de ces ingrédients dans une base solvant telle que l'acétonitrile.

[0035] L'application de la composition comprenant le matériau à transition de spin peut se faire par application d'une peinture comprenant ledit matériau, ou éventuellement par spin coating. Cette technique, largement utilisée, est par exemple décrite dans EP 1 430 552. Elle consiste en le dépôt d'un fluide sur un support par centrifugation (ou « tournette »), puis éventuellement évaporation du solvant. Le matériau à transition de spin est déposé sous forme de mélange avec une matrice inactive, généralement un polymère.

[0036] On entend par « température de transition de spin » la température à laquelle le matériau passe de son état de bas spin à l'état de haut spin. Ainsi, pour un matériau sans hystérésis, ledit matériau présente une température de transition unique, la transition de l'état de haut spin vers celui de bas spin se produisant à la même température. En revanche, pour un matériau avec hystérésis, ledit matériau présente deux températures de transition : la plus faible (T_{bas spin}) permettant le passage de l'état de haut spin à l'état de bas spin par refroidissement, et la plus élevée (T_{haut spin}), appelée ici « température de transition de spin » permettant le passage de l'état de bas spin à l'état de haut spin par chauffage.

[0037] Dans le cadre de l'invention, les matériaux sont choisis parmi les matériaux sans hystérésis dont la température de transition de spin est supérieure à la température ambiante ou les matériaux avec hystérésis dont une température de transition de spin est supérieure à la température ambiante.

[0038] On entend par aire de sport ou jeu notamment les terrains de sport ou jeu ou encore toute autre surface dont la délimitation par des lignes ou surfaces revêt une importance dans l'exercice d'un sport ou jeu. On peut ainsi citer les cibles ou encore les planches d'appel utilisées dans les sauts.

[0039] On entend par lignes ou surfaces de délimitation les lignes ou surfaces délimitant une aire de sport ou de jeu ou des zones particulières de celles-ci.

[0040] Selon un autre objet, la présente invention concerne toute aire de sport ou jeu susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention.

5 Elle concerne également le procédé de délimitation d'une aire de sport ou de jeu, ledit procédé comprenant sur ladite aire :

- le procédé de fabrication d'une ligne ou surface tel que défini ci-avant sur les lignes ou surfaces de délimitation de ladite surface,
- l'élévation en température des dites lignes ou surfaces à une température supérieure à la température de transition de spin dudit matériau.

[0041] Elle concerne également toute ligne ou surface de délimitation d'une aire de jeu susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention.

[0042] Est également décrit le dispositif permettant la réalisation du procédé selon l'invention.

15 **[0043]** Ainsi, la présente invention concerne une ligne ou surface de délimitation susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention et comprenant en outre :

- une résistance chauffante (1) disposée sur ledit matériau isolant (2) ;
- une plaque de matériau conducteur (4) sur ladite résistance.

20 **[0044]** Les chiffres entre parenthèses font référence à la Figure 1.

[0045] L'invention sera mieux comprise à l'aide de la Figure 1 qui est une vue éclatée du dispositif selon la présente invention et dans laquelle la résistance (1) est placée sur le matériau isolant (2), et sous une plaque de matériau conducteur (4), elle-même supportant une couche d'une composition comprenant le matériau à transition de spin (3).

25 **[0046]** Pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, le dispositif est appliqué sur les lignes ou surfaces de délimitation des surfaces de sport ou jeu, sur lesquelles les lignes ou surfaces ont été pré-marquées, par tout moyen.

[0047] La présente invention concerne également l'utilisation du dispositif selon l'invention pour le marquage de surface. Elle concerne aussi l'utilisation d'un matériau à transition de spin thermochrome présentant une température de transition de spin supérieure à la température ambiante, pour la délimitation d'aires de sport ou jeu.

30 **[0048]** Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, les surfaces marquées selon l'invention peuvent également détecter les contacts ou impacts. Ainsi, le matériau à transition de spin thermochrome appliqué doit présenter une température de transition supérieure à la température ambiante d'une part, et également supérieure à la température du projectile ou de l'utilisateur en contact avec ladite surface marquée d'autre part. Ainsi, les surfaces marquées peuvent permettre de détecter visuellement les contacts ou impacts avec la surface marquée. Ceci est particulièrement avantageux pour l'arbitrage sportif. Les surfaces marquées, lorsqu'elles sont en contact avec un projectile ou utilisateur, à température inférieure à la température à laquelle est maintenue la surface marquée, redescendent à l'état de bas spin et changent ainsi de couleur. Le principe de détection est basé sur le fait que l'impact d'un projectile ou le contact d'un utilisateur, qui a une température T1 (en général, T1 est comprise entre 0° et 40°C compte tenu des conditions climatiques extrêmes et de l'échauffement des projectiles) va refroidir lors de l'impact ou du contact la surface marquée thermosensible contenant le composé à transition de spin initialement porté à une température T2 (T2 > T1 et 20 < T2 < 85°C, compte tenu des conditions climatiques extrêmes et des risques de brûlures). L'abaissement de la température induit par le contact ou l'impact sur la surface marquée s'accompagne d'un changement de couleur de celle-ci. L'effet est irréversible à la même température, lorsque, avantageusement, le composé à transition de spin présente une hystérésis thermique. Cet effet mémoire permet ainsi aux arbitres de visualiser *a posteriori* la zone d'impact ou de contact sur la surface. Une fois la détection faite, la surface marquée peut reprendre sa couleur initiale, par élévation de température. Ceci peut être fait à tout moment et par simple contrôle de la température.

35 **[0049]** Pour la réalisation de ce mode particulier, on peut notamment citer le complexe $[\text{Fe}(\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$. Celui-ci présente une transition de spin abrupte avec une hystérésis thermique qui s'accompagne d'un changement de couleur. Le composé de couleur violette à température ambiante devient blanc lorsqu'il est chauffé au-delà de 79°C. Le processus inverse se produit lorsque le matériau est refroidi par contact ou impact à 71°C. Ce composé permet donc à la fois le marquage de surface : la ligne thermosensible sera chauffée à 80°C (passage de la couleur violette à la couleur blanche) pour visualiser la délimitation du terrain ; et la visualisation d'impact ou de contact, ayant pour effet d'abaisser la température, notamment de 2°C au plus, ce qui fera basculer le système dans l'état de bas spin. Ainsi, la zone touchée ou impactée changera de couleur et une zone de couleur violette, correspondant à la zone d'impact ou de contact, apparaîtra.

40 **[0050]** Pour ce mode de réalisation préférentiel, ledit contact est préférentiellement choisi parmi l'impact d'une balle,

45 Ce changement de couleur, bien visible sur la ligne blanche par ailleurs, est parfaitement localisé au point d'impact ou de contact. Elle est visible tant que la ligne thermostatée n'est pas réchauffée à nouveau au-delà de sa température de transition (79°C). Ce processus peut être répété à volonté en fonction de l'état de la ligne de peinture thermosensible.

ballon ou projectile, ou le contact d'un utilisateur. Ledit matériau à transition de spin présente une hystérésis thermique et est préférentiellement choisi parmi les matériaux à transition de spin présentant une température de transition de spin comprise entre 50°C et 85°C.

[0051] Le matériau isolant thermique et éventuellement électrique appliqué sur l'aire à marqué, préalablement à l'application éventuelle de la résistance chauffante est avantageusement choisi de sorte que son coefficient de transmission thermique est inférieur à celui du projectile ou utilisateur en contact avec lui et dont l'impact ou le contact est à détecter. A cet effet, le polyuréthane peut être notamment cité.

[0052] Ainsi, selon un autre objet, la présente demande concerne donc également un procédé de détection de contact sur une ligne ou une surface de délimitation d'une aire de sport ou de jeu comprenant :

- la délimitation de l'aire de sport ou de jeu selon l'invention;
- la détection du changement de couleur de la ligne ou surface ainsi marquée au point de contact.

[0053] La présente invention concerne également l'utilisation d'un matériau à transition de spin thermochrome avec hystérésis présentant une température de transition de spin comprise entre 50°C et 85°C pour la détection de contact sur une surface.

[0054] Les exemples suivants sont également donnés à titre illustratif de la présente invention.

Exemple 1

Synthèse du complexe $[Fe(trz)_3](NO_3)_2$

[0055] Ce composé peut être préparé selon Varnek et al., Journal of Structural Chemistry, 1995, 1, 36, 120-127. Plus précisément, le complexe a été préparé par mélange de 0.005 mol de $Fe(NO_3)_2$ et 0.015 mol de 4-amino-1,2,4-triazole, solubilisés dans de l'éthanol. La solution est évaporée a sec et le résidu blanc est lavé avec de l'éthanol.

Exemple 2

Dépôt du matériau à transition de spin sur une surface

[0056] On mélange le complexe obtenu à l'exemple 1 avec une base polymère telle que le polyvinylacétate à raison de 40% molaires du complexe. Le mélange est effectué sous agitation dans l'acétonitrile. On effectue ensuite le dépôt sur une plaque de polyuréthane de 5 mm d'épaisseur. Ce dépôt est réalisé par spin coating, pendant lequel le solvant est évaporé.

Exemple 3

Tests de thermochromisme

[0057] On place la couche de polyuréthane recouverte du complexe dans une étuve maintenue à 72°C. Violette à température ambiante, elle passe à la couleur blanche dans l'étuve.

[0058] Toujours dans l'étuve, on touche la plaque : la zone de contact avec l'utilisateur devient violette.

[0059] On répète l'opération en lançant une balle de tennis sur la plaque maintenue dans l'étuve. La zone d'impact devient instantanément violette.

[0060] Cette tache violette persiste au point d'impact de la balle et de contact. En chauffant à température supérieure à 79°C, la tache violette redevient blanche.

Exemple 4

Dispositif de marquage de surface

[0061] On fixe tout d'abord une résistance chauffante de 25 Ω/m sur une plaque de polyuréthane, selon l'exemple 2. On applique ensuite une plaque de métal conducteur, par exemple du cuivre sur la résistance. On applique ensuite par spin coating la composition, selon l'exemple 2.

Exemple 5

Test de thermochromisme au moyen du dispositif chauffant

- 5 **[0062]** On fait passer un courant de 0.4 A dans le circuit constitué de la résistance chauffante. La couche de la composition, violette initialement devient blanche, lorsque la température devient supérieure à la température de transition bas spin→haut spin. On réalise les mêmes tests de contact et d'impact que dans l'exemple 3, en maintenant le courant dans le circuit électrique. Les mêmes phénomènes se produisent.

10

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une ligne ou surface de délimitation d'une aire de sport ou de jeu comprenant :

15 - l'application d'une composition comprenant un matériau à transition de spin thermochrome dans une base polymère et éventuellement un solvant, tel que ledit matériau présente une température de transition de spin supérieure à la température ambiante, sur un matériau isolant thermiquement.

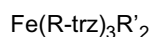
- 20 2. Procédé selon la revendication 1 tel que ledit matériau à transition de spin est choisi parmi les matériaux à transition de spin présentant une température de transition de spin est comprise entre 20°C et 85°C, avec ou sans hystérésis thermique.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 tel que ledit matériau est choisi parmi les matériaux à transition de spin thermochromes comprenant le fer.

25

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que ledit matériau est choisi parmi les matériaux à transition de spin thermochromes comprenant un ligand choisi parmi les ligand triazole (trz) ou pyrazine (pz) éventuellement substitués.

- 30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que ledit matériau est choisi parmi les composés de formule :

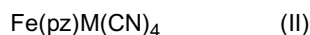


35 où :

- R, substituant du ligand triazole, représente un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi les groupes amino, C₂-C₁₀ alkyle,
- R', contre ion, est l'anion NO₃⁻, BF₄⁻, Br⁻ ou p-toluènesulfonate (p-tol).

40

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 tel que ledit matériau est choisi parmi les composés de formule :

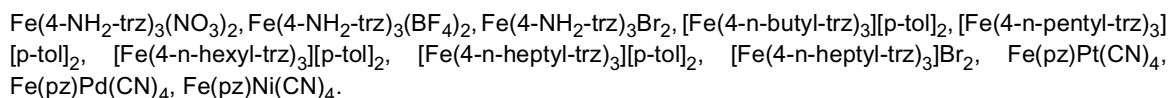


45

où

M représente un métal choisi parmi Pt, Pd, Ni.

- 50 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que ledit matériau à transition de spin est choisi parmi les composés suivants :



55

8. Ligne ou surface de délimitation d'une aire de jeu susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

9. Procédé de délimitation d'une aire de sport ou de jeu, ledit procédé comprenant sur ladite aire :

- le procédé de fabrication d'une ligne ou surface selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 sur les lignes ou surfaces de délimitation de ladite surface,
- l'élévation en température des dites lignes ou surfaces à une température supérieure à la température de transition de spin dudit matériau.

10. Procédé selon la revendication 9 tel que ladite élévation en température est réalisée par passage d'un courant électrique dans une résistance chauffante disposée sur lesdites lignes ou surfaces de délimitation, préalablement à l'application dudit matériau.

11. Procédé selon la revendication 9 tel que l'élévation en température est réalisée par passage d'air chaud sur lesdites lignes ou surfaces.

12. Procédé selon la revendication 11 tel que le matériau à transition de spin présente une hystérésis thermique.

13. Aire de sport ou jeu susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12.

14. Procédé de détection de contact sur une ligne ou une surface de délimitation d'une aire de sport ou de jeu comprenant :

- la délimitation de l'aire de sport ou de jeu selon l'une quelconque des revendications 9 à 12 ;
- la détection du changement de couleur de la ligne ou surface ainsi marquée au point de contact.

15. Procédé selon la revendication 14 tel que ledit matériau à transition de spin est choisi parmi les matériaux à transition de spin présentant une température de transition de spin comprise entre 50°C et 85°C.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 15 tel que ledit matériau à transition de spin est le composé de formule : $\text{Fe}(\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$.

17. Ligne ou surface de délimitation selon la revendication 8 comprenant en outre :

- une résistance chauffante (1) disposée sur ledit matériau isolant (2) ;
- une plaque de matériau conducteur (4) sur ladite résistance.

18. Dispositif selon la revendication 17, tel que ledit matériau à transition de spin est tel que défini selon l'une quelconque des revendications 2 à 7.

19. Utilisation du dispositif selon la revendication 17 pour le marquage de surfaces.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Begrenzungslinie oder -fläche eines Sport- oder Spielplatzes, Folgendes umfassend:

- Auftragen einer Zusammensetzung auf ein wärmeisolierendes Material, die ein thermochromes Spin-Übergangsmaterial in einer Polymerbasis und gegebenenfalls ein Lösungsmittel umfasst, wobei das Material eine Spin-Übergangstemperatur aufweist, die höher ist als die Umgebungstemperatur.

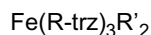
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Spin-Übergangsmaterial aus Spin-Übergangsmaterialien ausgewählt ist, die mit oder ohne thermische Hysterese eine Spin-Übergangstemperatur aufweisen, die zwischen 20°C und 85°C beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Material aus den Eisen enthaltenden thermochromen Spin-Übergangsmaterialien ausgewählt ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Material aus den thermochromen Spin-Übergangsmaterialien ausgewählt ist, die einen Liganden enthalten, der aus den gegebenenfalls substituierten Liganden

Triazol (trz) oder Pyrazin (pz) ausgewählt ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Material aus Verbindungen der Formel:

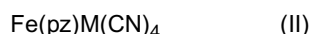


ausgewählt ist.

worin :

- R, das den Liganden Triazol substituiert, ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe darstellt, die aus den Aminogruppen C₂-C₁₀-Alkyl ausgewählt ist,
- R', ein Gegenion, das Anion NO₃⁻, BF₄⁻ oder p-Toluolsulfonat (p-tol) ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Material aus den Verbindungen der Formel:



ausgewählt ist,

worin M ein Metall darstellt, das aus Pt, Pd, Ni ausgewählt ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Spin-Übergangsmaterial aus den folgenden Verbindungen ausgewählt ist:

Fe(4-NH₂-trz)₃(NO₃)₂, Fe(4-NH₂-trz)₃(BF₄)₂, Fe(4-NH₂-trz)₃Br₂, [Fe(4-*n*-butyl-trz)₃][p-tol]₂, [Fe(4-*n*-pentyl-trz)₃][p-tol]₂, [Fe(4-*n*-hexyl-trz)₃][p-tol]₂, [Fe(4-*n*-heptyl-trz)₃][p-tol]₂, [Fe(4-*n*-heptyl-trz)₃]Br₂, Fe(pz)Pt(CN)₄, Fe(pz)Pd(CN)₄, Fe(pz)Ni(CN)₄.

8. Linie oder Begrenzungsfläche eines Spielplatzes, die durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 erhalten werden kann.

9. Verfahren zur Begrenzung eines Sport- oder Spielplatzes, wobei das Verfahren auf dem Platz umfasst:

- das Verfahren zur Herstellung einer Linie oder Fläche nach einem der Ansprüche 1 bis 7 auf Begrenzungslinien oder Flächen der Fläche,
- Erhöhen der Temperatur der Linien oder Flächen auf eine Temperatur, die höher ist als die Spin-Übergangstemperatur des Materials.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Temperaturerhöhung durch Durchleiten eines elektrischen Stroms durch einen auf den Begrenzungslinien oder -flächen angeordneten Heizwiderstand vor dem Aufbringen des Materials erfolgt.

11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Temperaturerhöhung durch Durchleiten von Warmluft auf den Linien oder Flächen erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Spin-Übergangsmaterial eine thermische Hysterese aufweist.

13. Sport- oder Spielplatz, der durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12 erhalten werden kann.

14. Verfahren zur Kontakterfassung auf einer Begrenzungslinie oder -fläche eines Sport- oder Spielplatzes, Folgendes umfassend:

- die Begrenzung des Sport- oder Spielplatzes nach einem der Ansprüche 9 bis 12;
- die Erfassung der Farbveränderung der so markierten Linie oder Fläche am Kontaktpunkt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Spin-Übergangsmaterial aus Spin-Übergangsmaterialien ausgewählt ist, die eine Spin-Übergangstemperatur aufweisen, die zwischen 50°C und 85°C beträgt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 15, wobei es sich bei dem Spin-Übergangsmaterial um die Zusam-

mensetzung der Formel: $\text{Fe}(\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$ handelt.

17. Begrenzungslinie oder -fläche nach Anspruch 8, darüber hinaus umfassend:

- einen Heizwiderstand (1), der auf dem isolierenden Material (2) angeordnet ist;
- eine Platte (4) aus leitendem Material auf dem Widerstand.

18. Vorrichtung nach Anspruch 17, wobei das Spin-Übergangsmaterial so, wie nach einem der Ansprüche 7 definiert ist.

19. Verwendung der Vorrichtung nach Anspruch 17 zur Flächenmarkierung.

Claims

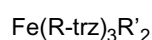
1. A method for making a line or surface for delimiting a sports or playing area, comprising the application of a thermochromatic spin transition material in a polymeric base and optionally a solvent, where said thermochromatic spin transition material has a spin transition temperature above room temperature, on a heat-insulating material.

2. The method according to claim 1 such that said spin transition material is selected from spin transition materials having a spin transition temperature comprised between 20°C and 85°C, with or without thermal hysteresis.

3. The method according to claim 1 or 2 such that said material is selected from thermochromatic spin transition materials comprising iron.

4. The method according to any of the preceding claims such that said material is selected from thermochromatic spin transition materials comprising a ligand selected from the triazole (trz) or pyrazine (pz) ligands, optionally substituted.

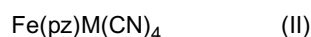
5. The method according to any of the proceeding claims such that said material is selected from compounds of formula:



wherein:

- R, a substituent of the triazole ligand represents a hydrogen atom or a group selected from amino, C_2 - C_{10} alkyl groups,
- R', a counter-ion, is the NO_3^- , BF_4^- or p-toluenesulfonate (p-tol) anion.

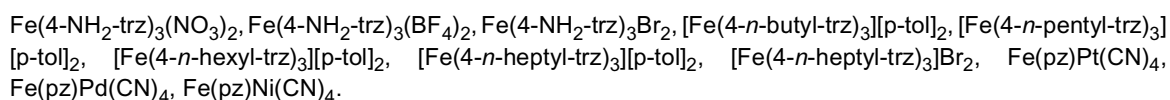
6. The method according to any of claims 1 to 4 such that said material is selected from the compounds of formula:



wherein

M represents a metal selected from Pt, Pd, Ni.

7. The method according to any of the preceding claims such that the spin transition material is selected from the following compounds:



8. A line or surface for delimiting a playing area which may be obtained by the method of any one of claims 1 to 7.

9. A method for delimiting a sports or playing area, said method comprising on said area:

- the method of making a line or surface according to anyone of claims 1 to 7 on lines or surfaces for delimiting a sports or playing area;
- raising the temperature of said lines or surfaces to a temperature above the spin transition temperature of said

material.

10. The method according to claim 9 such that said rise in temperature is achieved by having an electric current pass into a heating resistor positioned on said delimitation lines or surfaces, prior to the application of said material.

11. The method according to claim 9 such that the rise in temperature is achieved by having hot air pass over said lines or surfaces.

12. The method according to claim 11 such that the spin transition material has thermal hysteresis.

13. A sports or playing area which may be obtained by the method according to any of claims 9 to 12.

14. A method for detecting contact on a line or surface for delimiting a sports or playing area composing:

- delimitation of the sports or playing area according to claims 9 to 12;
- detection of the change in color of the thereby marked line or surface at the contact point.

15. The method according to claim 14 such that said spin transition material is selected from spin transition materials having a spin transition temperature comprised between 50°C and 85°C.

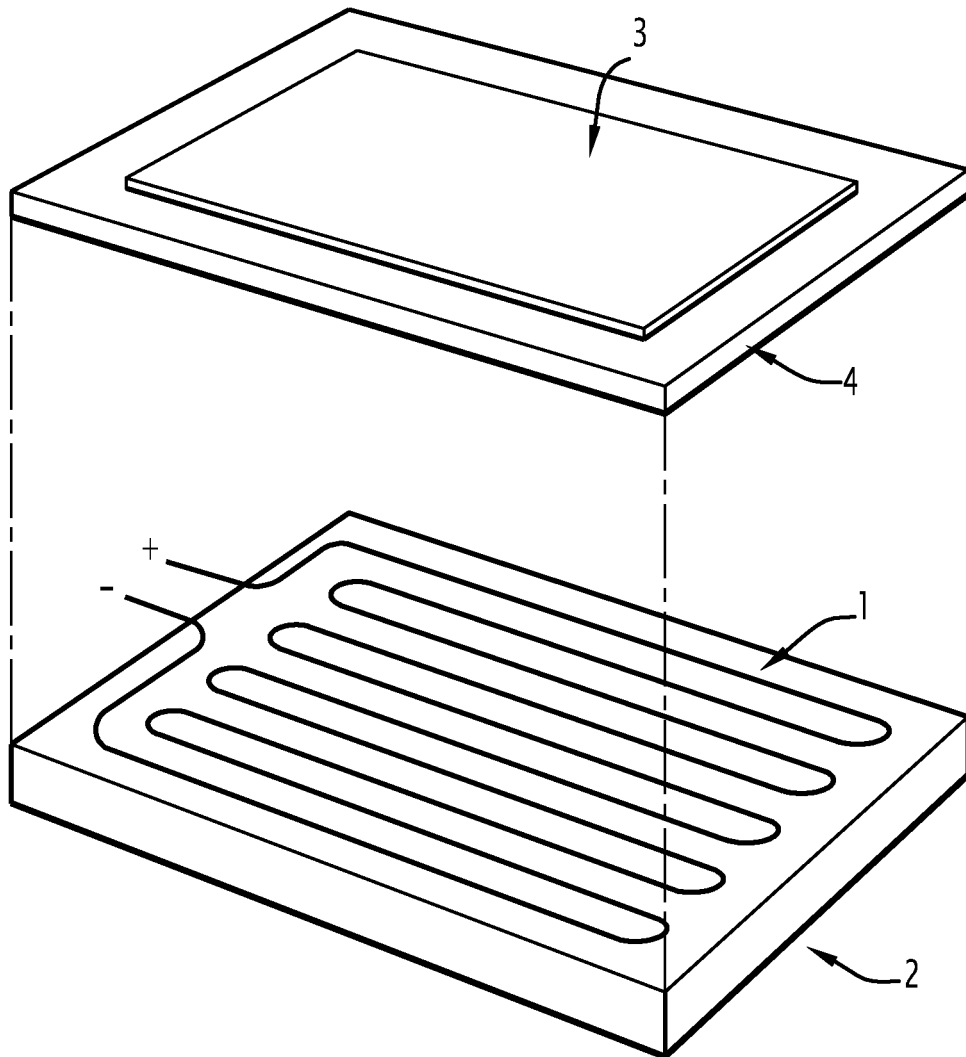
16. The method according to any of claims 14 to 15 such that said spin transition material is the compound of formula: $\text{Fe}(\text{trz})_3(\text{NO}_3)_2$.

17. A line or surface for delimiting according to claim 8 further comprising:

- a heating resistor (1) positioned on said insulating material (2);
- a conducting material plate (4) on said resistor.

18. Device according to claim 17 where the spin transition material is defined according to any of claims 2 to 7.

19. Use of a device according to claim 17 for marking surfaces.



RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2637406 [0007]
- FR 2898910 [0008]
- US 5394824 A [0009]
- EP 1430552 A [0035]

Littérature non-brevet citée dans la description

- *Journal of Structural Chemistry*, 1995, vol. 36 (1), 120-127 [0024]
- *New J. Chem.*, 2001, vol. 25, 144 [0025]
- *Synthetic Metals*, 2004, vol. 142, 243 [0026]
- **VARNEK et al.** *Journal of Structural Chemistry*, 1995, vol. 1 (36), 120-127 [0055]