

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 085 105

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

②① N° d'enregistrement national :

18 57587

⑤① Int Cl⁸ : **A 01 N 25/10** (2018.01), A 01 N 59/00, 59/16

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 22.08.18.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.02.20 Bulletin 20/09.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sement public — FR et RENAULT S.A.S Société par
actions simplifiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : PONCELET OLIVIER, GETTO
DANIEL, SKRZYPSKI JONATHAN, TARASOV
KONSTANTIN et DEL FABBRO LAETITIA.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sement public, RENAULT S.A.S Société par actions
simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET NONY.

⑤④ NOUVEL AGENT ANTIMICROBIEN A BASE DE MATERIAU POLYMERIQUE PARTICULAIRE POREUX DOPE.

⑤⑦ La présente invention concerne un matériau polymé-
rique particulaire poreux dopé contenant un dopant métal-
lique, ledit dopant métallique comprenant au moins un métal
de degré d'oxydation égal à zéro choisi parmi l'argent, le nic-
kel et le cuivre.

FR 3 085 105 - A1



La présente invention vise à proposer un nouveau type d'agent antimicrobien, particulièrement efficace pour conférer des propriétés antimicrobiennes et notamment bactériostatiques et fongistatiques, à des matériaux, en particulier polymériques, et notamment ceux constituant les éléments d'un habitacle automobile et plus largement les matériaux utilisés pour la fabrication d'un véhicule.

Pour des raisons évidentes, la caractérisation de nouveaux agents antimicrobiens efficaces pour prévenir le développement de microorganismes, en particulier de bactéries mais également de levures et de champignons tout en étant dotés d'une totale innocuité pour l'homme relève d'une préoccupation constante. Ce besoin s'avère notamment renforcé à l'égard des matériaux dédiés à être manipulés par un grand nombre d'utilisateurs comme ceux entrant dans la conception de l'habitacle des véhicules mutualisés. En effet, le fait qu'un unique véhicule soit destiné à être utilisé par une pluralité de conducteurs successifs, impose de garantir à l'ensemble de ces usagers un assainissement efficace et de longue durée des parties inférieures d'un véhicule, tels que pommeau du levier de vitesse, sièges, tableau de bord, tapis de sol et conduits de ventilation. Cet assainissement doit en particulier résister à un usage intense (grande variabilité d'usage des utilisateurs) et à des nettoyages intensifs ordonnés par les loueurs de véhicules (quotidiens, hebdomadaires, mensuels).

D'une manière générale, les solutions actuellement proposées pour garantir à des substrats ou encore supports, des propriétés biocides et/ou bactériostatiques et fongistatiques, consistent à y piéger des actifs organiques efficaces en ce sens et à promouvoir leur libération plus ou moins lentement par désorption ou par voie photocatalytique où irradiation, notamment de type UV, avec génération simultanée de radicaux oxydants. Pour les raisons qui suivent, ces solutions ne donnent pas totale satisfaction.

En particulier, il n'est pas aisé de contrôler efficacement une unique « consommation » de l'actif considéré par désorption.

De même, cet actif peut être en outre altéré par des agressions externes de type oxydation par l'air et photodégradation. Pour pallier cette dégradation de l'actif, il est généralement considéré l'immobilisation d'un excès de celui-ci au niveau des substrats et supports considérés. Or, la garantie d'une efficacité antimicrobienne et en particulier bactériostatique et fongistatique sur plusieurs années pour assainir l'habitacle d'une

voiture, requiert déjà trop souvent la mise en œuvre d'une quantité importante d'actif dans les substrats ou supports considérés. Pour des raisons évidentes, la manipulation de ces quantités élevées, n'est pas totalement dénuée de risque sanitaire pour le technicien concerné. Enfin, pour les molécules requérant d'être activées par irradiation, il est en outre

5 nécessaire de gérer la sécurité de la source d'irradiation vis-à-vis des opérateurs ou des utilisateurs.

Il demeure donc un besoin de nouveaux agents antimicrobiens dénués des inconvénients précités.

10 La présente invention a précisément pour objet de proposer un nouvel agent antimicrobien, dénué de toxicité vis-à-vis des usagers susceptibles d'être à son contact.

Elle vise également à proposer un nouvel agent antimicrobien apte à être conditionné dans des matériaux, notamment de nature polymérique, sans préjudice à son activité bactériostatique.

15 Elle vise également à proposer un nouvel agent antimicrobien dont l'efficacité ne requiert pas de stimulation photo-catalytique ou par irradiation.

Ainsi, selon un de ses aspects, la présente invention se rapporte à un matériau polymérique particulière poreux dopé avec au moins un dopant métallique comprenant au

20 moins un métal de degré d'oxydation égal à zéro choisi parmi l'argent, le nickel et le cuivre, et ledit matériau possédant une porosité ouverte supérieure ou égale à 70 %.

Il a été noté que le document US 2007/0098806 A1 propose déjà la mise en œuvre à titre de biocide, de particules de PET chargées en ions argent et que le document

25 US 8350117 B2 décrit des bandages de PET chargés en ions argent. Pour sa part, le brevet US 2010/0180413 considère des matériaux polymériques non-poreux directement imprégnés de particules de métaux au degré d'oxydation zéro. Toutefois, l'efficacité antimicrobienne de ces matériaux repose sur la libération continue d'ions métalliques. La durabilité de l'effet biocide de ces matériaux est donc directement liée à leur taux de

30 charge en ions métalliques. Or ces ions métalliques ou métaux ne sont pas chargés à cœur des matériaux mais seulement adsorbés en surface. Les matériaux polymériques considérés dans ces documents sont en effet non poreux. En conséquence, le taux de charge atteint

dans ces composés est clairement insuffisant pour permettre une utilisation biocide de longue durée telle que considérée selon l'invention.

L'objet de l'invention a précisément pour avantage de ne pas présenter ces limitations.

5 Avantageusement, les matériaux polymériques particuliers poreux selon l'invention peuvent posséder en surface une quantité très réduite d'atome de métal au degré d'oxydation zéro, en particulier inférieure à 0,1 % en poids d'atome de métal par rapport à leur poids total, et de préférence sont dénuées d'atome de métal de degré d'oxydation égal à zéro en surface.

10

Selon encore un autre de ses aspects, la présente invention vise un procédé de préparation d'un matériau polymérique particulière poreux dopé comprenant au moins les étapes consistant à :

15 a) Disposer d'un matériau polymérique particulière poreux imprégné avec au moins un sel métallique d'argent, de cuivre et/ou de nickel,

 b) Imposer audit matériau polymérique particulière poreux de l'étape a) des conditions efficaces pour réduire au moins une partie de ses ions métalliques à un état d'oxydation de degré zéro, et le cas échéant,

20 c) Exposer ledit matériau polymérique particulière poreux dopé avec au moins un métal de degré d'oxydation égal à zéro, formé à l'étape b), à un taux d'humidité propice à leur activation.

25 Au sens de l'invention, le terme activation entend signifier que le pouvoir oxydant dudit matériau est stimulé. Ce pouvoir oxydant peut notamment être vérifié qualitativement à l'aide d'un test reposant sur l'oxydation du cyclohexène détaillé ci-après.

Le matériau polymérique particulière poreux dopé selon l'invention est avantageux à plusieurs titres.

30 Tout d'abord, son efficacité est conditionnée à son activation par de la vapeur d'eau et donc à l'humidité, soit un agent déclencheur doté d'une totale innocuité pour les usagers et opérateurs.

La génération des espèces oxydantes que sont les radicaux peroxydes, s'opère dès que la vapeur d'eau pénètre dans le matériau.

Cette génération d'espèces oxydantes est réalisée en mode continu. Il n'y a donc pas de phénomène d'épuisement en espèces oxydantes et l'effet biocide est entretenu dans le temps sur une longue durée.

En outre, la quantité instantanée des espèces oxydantes générées par le matériau dopé conforme à l'invention, est suffisamment élevée pour empêcher la « nidification » de micro-organismes, en particulier bactéries, virus, levures et/ou champignons en assurant un stress permanent au niveau du substrat les incorporant tout en étant suffisamment faible pour ne pas initier une stérilisation de ce substrat.

En conséquence, le matériau polymérique particulière poreux dopé selon l'invention s'avère donc particulièrement intéressant car il permet de contrôler efficacement la croissance des microorganismes, bactéries, virus, levures et champignons..

En conséquence, la présente invention concerne également l'utilisation d'un matériau polymérique particulière poreux dopé conforme à l'invention à titre d'agent antimicrobien.

Au sens de l'invention, le terme microbes désigne tous les microorganismes vivants eucaryotes et procaryotes et en particulier les bactéries, les virus, les levures et les champignons.

Au sens de l'invention, le terme antimicrobien qualifie une activité biocide en particulier bactéricide, fongicide, virucide et/ou algicide, c'est-à-dire qui tue le micro-organisme considéré mais également une activité bactériostatique et/ou fongistatique c'est-à-dire qui inhibe la croissance des bactéries, levures et champignons.

La présente invention vise en outre un procédé utile pour contrôler la croissance et/ou inhiber un développement de microorganismes et notamment de bactéries, virus, levures et champignons au niveau d'un substrat notamment de nature polymérique, comprenant la mise en œuvre au niveau dudit substrat, d'au moins un matériau polymérique particulière poreux dopé conforme à l'invention.

La présente invention vise également un substrat polymérique incorporant au moins un matériau polymérique particulaire poreux dopé avec au moins un métal de degré d'oxydation zéro conforme à l'invention.

La présente invention vise en outre un procédé de préparation d'un tel substrat polymérique comprenant au moins l'extrusion d'un matériau polymérique avec au moins un matériau conforme à l'invention.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Comme il ressort de ce qui précède, les agents antimicrobiens objets de la présente invention dérivent du dopage d'un matériau polymérique particulaire poreux avec au moins un métal au degré d'oxydation zéro.

Matériau polymérique

Comme précisé ci-dessus, les matériaux polymériques convenant à l'invention sont poreux.

Au sens de la présente invention, une particule est dite « poreuse » lorsque sa porosité ouverte est supérieure ou égale à 70 %.

De préférence, les matériaux polymériques particuliers convenant à l'invention présentent une porosité ouverte qui varie de 70 % à 90 %, mieux encore de 75 % à 85 %.

Une telle porosité peut être déterminée par tout moyen connu de l'homme du métier, en particulier par analyse d'images de microscopie électronique à balayage, par porosimétrie mercure, par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET).

De préférence, le matériau polymérique particulaire poreux selon l'invention se présente sous la forme de particules dont la taille moyenne en nombre, de préférence uniforme, est au moins égale à 300 nm et en particulier varie de 300 nm à 500 nm.

Dans le cadre d'une composition selon l'invention, la taille des particules est dite uniforme, au motif que plus de 75 %, en particulier plus de 80 % ou plus de 90 % des particules ont une taille qui diffère de la taille moyenne en nombre des particules de ladite composition d'au plus 50 nm, d'au plus 40 nm, d'au plus 30 nm, d'au plus 20 nm ou d'au plus 10 nm.

La taille des particules ou agrégats peut être déterminée par tout moyen connu de l'homme du métier, en particulier par diffusion dynamique de la lumière (DLS pour l'acronyme en langue anglaise *Dynamic Light Scattering*), par diffusion des rayons X aux petits angles, par microscopie électronique à balayage (MEB).

5

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les particules du matériau polymérique particulaire poreux sont sous la forme d'agrégats solides, ayant une taille moyenne en nombre de 3 nm à 5 nm.

Par agrégats solides au sens de l'invention, il est entendu des amas de plusieurs
10 particules liées entre elles par des liaisons non covalentes, par exemple des interactions de physisorption comme les interactions de Van der Waals ou des phénomènes d'hydrophobicité.

De préférence, les agrégats solides sont globalement sphériques.

Par exemple, leur indice de sphéricité est supérieur à 0,85.

15 L'indice de sphéricité d'une particule peut être déterminé par exemple sur une image 2D obtenu par MEB de la particule, et correspond au rapport S_p/S_c des sections planes entre l'image de la particule S_p le plus petit cercle dans lequel s'inscrit l'intégralité de la particule S_c .

De préférence, les matériaux polymériques particuliers poreux convenant à
20 l'invention possèdent une surface spécifique variant de 200 m²/g à 1100 m²/g.

En particulier, une telle surface spécifique peut être déterminée par la méthode de Brunauer Emmett Teller (BET), par exemple par la technique d'adsorption de diazote.

Selon un mode préféré, les matériaux polymériques particuliers poreux selon
25 l'invention est choisi parmi :

- les polyéthylènes,
- les polyalkylènes en C₂-C₄ téréphtalate, en particulier le polyéthylène téréphtalate (PET),
- les polyacrylates d'alkyles en C₂-C₅, de préférence les polyméthacrylates
30 d'alkyles en C₂-C₅ et mieux le poly(méthacrylate de méthyle),
- les polycarbonates,
- les polyesters aliphatiques et en particulier les polycaprolactones, et

- leurs mélanges.

De préférence, les matériaux polymériques particuliers poreux convenant à l'invention peuvent être choisis parmi les polyéthylènes, les poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), les polyéthylènes téréphtalate (PET), les polycaprolactones et les polycarbonates, et de préférence parmi les poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), les polyéthylènes téréphtalate (PET), mieux est un polyéthylène téréphtalate (PET).

Selon une variante préférée, les matériaux polymériques particuliers sont des particules de PET ou de PMMA.

Parmi les exemples de matériaux polymériques particuliers poreux pouvant convenir à l'invention, on peut citer le polyéthylène téréphtalate commercialisé sous le nom Aldrich 429252 par la société Sigma-Aldrich ou encore les poly(méthacrylate de méthyle) commercialisé sous le nom Altuglass par la société ARKEMA, ou la référence commerciale numéro 182230 de la société Sigma-Aldrich de poids moléculaire moyen en masse environ égal à 120000 g/mol.

Nature du dopant

Les matériaux polymériques particuliers poreux selon l'invention sont dopés avec un dopant métallique comprenant au moins un métal de degré d'oxydation zéro choisi parmi l'argent, le cuivre et le nickel ou un de leurs mélanges notamment binaires comme AgCu et AgNi.

Un métal de degré d'oxydation zéro est un métal dont les atomes sont sous une forme non ionique.

Au sens de l'invention, le terme métal de degré d'oxydation égal à zéro, dit également métal zéro, est utilisé pour désigner indifféremment un unique métal de degré d'oxydation égal à zéro ou un mélange d'au moins deux voire de trois métaux de degrés d'oxydation égaux à zéro considérés selon l'invention.

Au sens de l'invention, le terme dopant métallique couvre donc les modes de réalisation dans lesquels le dopant métallique est constitué de :

- un unique métal de degré d'oxydation égal à zéro conforme à l'invention,
- plusieurs métaux de degrés d'oxydation égaux à zéro conformes à l'invention par exemple AgCu et AgNi,

- un ou plusieurs métaux de degré(s) d'oxydation égal (égaux) à zéro conformes à l'invention en mélange avec un ou plusieurs autres métaux de degré(s) d'oxydation égal (égaux) à zéro non conforme(s) à l'invention par exemple le cobalt et

- un ou plusieurs métaux de degré(s) d'oxydation égal (égaux) à zéro conformes à l'invention en mélange avec un ou plusieurs métaux à l'état oxydé.

Selon un premier mode de réalisation préféré, le dopant métallique est constitué à plus de 90 % et de préférence à 100 % dudit composant métal de degré d'oxydation égal à zéro.

De préférence le dopant métallique des matériaux polymériques particulières selon l'invention ne contient que du métal à l'état non oxydé c'est-à-dire à un état d'oxydation zéro. En d'autres termes, il est dénué de métal à l'état oxydé c'est-à-dire à un état d'oxydation différent de zéro.

En particulier, un matériau polymérique particulière poreux dopé conforme à l'invention peut comprendre un dopant métallique constitué à plus de 80 % en poids de métal argent.

Le composant métal de degré d'oxydation égal à zéro est présent à l'intérieur du matériau. Cette distribution interne permet de garantir sa conservation à un état non oxydé au niveau de ce matériau.

En d'autres termes, le matériau conforme à l'invention possède avantageusement en surface une quantité très réduite d'atome de métal au degré d'oxydation zéro, en particulier inférieure à 0,1 % en poids d'atome de métal par rapport à leur poids total, et de préférence est dénué d'atome de métal de degré d'oxydation égal à zéro en surface.

L'analyse par diffraction des Rayons X permet de caractériser la présence en surface ou en interne de métal zéro dans un matériau polymérique particulière poreux.

Selon un second mode de réalisation, le dopant métallique des matériaux polymériques particulières selon l'invention peut contenir en outre un ou plusieurs ions métalliques. Avantageusement, ces ions métalliques, s'ils sont présents, représentent moins de 0,1 % en poids du poids du dopant métallique. Ils représentent également moins de 0,01 % en poids du poids du matériau polymérique particulière poreux dopé.

Taux de dopage

Le matériau polymérique particulaire poreux dopé conforme à la présente invention comprend avantageusement un taux de charge en composant métal de degré
 5 d'oxydation égal à zéro d'au moins 1 %, de préférence d'au moins 2 % et en particulier de 3 % à 8 % en poids dudit composant métal de degré d'oxydation égal à zéro.

Ce taux de dopage peut notamment être quantifié via la digestion acide du matériau polymérique particulaire poreux dopé de manière à le minéraliser et le dosage consécutif du métal par ICP c'est-à-dire une technique de quantification élémentaire basée
 10 sur l'analyse par spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma à couplage inductif ou encore par absorption atomique.

Pouvoir oxydant et sa méthode de mesure

Comme précisé ci-dessus, les matériaux polymériques particuliers dopés selon
 15 l'invention sont aptes, au contact de l'eau notamment présente sous forme de vapeur d'eau dans l'atmosphère ambiante, à générer des espèces oxydantes comme les peroxydes et ceci de manière continue.

Cette génération d'espèces oxydantes est notamment illustrée dans les exemples qui suivent.

20 Les matériaux polymériques particuliers dopés selon l'invention peuvent donc être caractérisés par un pouvoir oxydant.

Ce pouvoir oxydant peut notamment être validé qualitativement par un test consistant à mettre en présence, en milieu solvant, du cyclohexène et le matériau polymérique particulaire poreux dopé à tester et de contrôler par analyse IR RAMAN la
 25 génération des formes oxydées du cyclohexène. Ce test est détaillé en exemple 2 ci-après.

Un dosage quantitatif des espèces organiques oxydées peut également être considéré par chromatographie gazeuse.

Ce pouvoir oxydant peut notamment être activé par un pré-conditionnement
 30 des matériaux polymériques particuliers poreux dopés selon l'invention à un taux humidité (RH). L'humidité relative de l'air, ou degré hygrométrique, (RH) couramment notée ϕ , correspond au rapport de la pression partielle de la vapeur d'eau contenue dans

l'air sur la pression de vapeur saturante (ou tension de vapeur) à la même température. Elle est donc une mesure du rapport entre le contenu en vapeur d'eau de l'air et sa capacité maximale à en contenir dans ces conditions. Ce rapport changera si on change la température ou la pression bien que l'humidité absolue de l'air n'ait pas changée. Elle est mesurée à l'aide d'un hygromètre.

Ainsi, selon une variante de réalisation, les matériaux polymériques particuliers poreux dopés selon l'invention sont avantageusement sous une forme pré-conditionnée à l'humidité. Ce pré-conditionnement destiné à stimuler le pouvoir oxydant des matériaux polymériques particuliers poreux considérés peut notamment être réalisé selon la méthode détaillée dans les exemples ci-après.

Un matériau polymérique particulier poreux pré-conditionné a donc pour particularité de manifester une efficacité antimicrobienne instantanée.

A titre illustratif et non limitatif des matériaux polymériques particuliers dopés conformes à l'invention peuvent notamment être cités les polyéthylènes chargés en cuivre, nickel ou argent et les binaires argent-cuivre, argent-nickel, et nickel-cobalt.

Procédé de préparation des matériaux polymériques particuliers dopés selon l'invention

Comme précisé ci-dessus, selon l'un de ces aspects, l'invention a trait à un procédé de préparation d'un matériau polymérique particulier poreux dopé conforme à l'invention comprenant au moins les étapes consistant à :

a) Disposer d'un matériau polymérique particulier poreux imprégné avec au moins un sel métallique d'argent, de cuivre et/ou de nickel,

b) Imposer audit matériau polymérique particulier poreux de l'étape a) des conditions efficaces pour réduire au moins une partie de ses ions métalliques à un état d'oxydation de degré zéro, et le cas échéant,

c) Exposer ledit matériau polymérique particulier poreux dopé avec au moins un métal de degré d'oxydation égal à zéro, formé à l'étape b), à un taux d'humidité propice à leur activation.

Le cas échéant les matériaux polymériques particuliers poreux chargés en sels métalliques peuvent être préparés préliminairement à l'étape a),

Dans cette variante, le procédé selon l'invention comprend préliminairement à l'étape a) une étape d'imprégnation d'un matériau polymérique particulière poreux avec
5 au moins un sel métallique.

Si nécessaire, ce matériau polymérique particulière poreux peut également avoir fait l'objet d'une purification préalable. En particulier, il peut s'agir des étapes de purification d'un produit commercial, ou du produit d'une synthèse réalisée à partir d'un ou plusieurs monomères disponibles commercialement.

10 Selon cette variante de l'invention, le matériau polymérique particulière poreux à doper peut au préalable faire l'objet d'une lyophilisation.

Les inventeurs ont constaté qu'une telle étape de lyophilisation est propice à l'obtention d'un matériau sous la forme d'un agrégat solide de particules.

15 L'étape d'imprégnation du matériau polymérique particulière poreux est réalisée avec un ou plusieurs sels métalliques d'argent, de cuivre et/ou de nickel.

Ces sels d'argent, de cuivre et/ou de nickel peuvent notamment être choisis parmi leurs β -dicétonates, carboxylates et β -cétoesters.

Il est notamment avantageux de privilégier la mise en œuvre de sels ou
20 complexes métal-organiques possédant un pourcentage massique en métal au moins égal à 15 % en poids par rapport à leur poids total.

S'avèrent particulièrement intéressants à ce titre les acétylacétonates comme les 2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionates (THD) d'argent, de cuivre et de nickel et les carboxylates comme les butyrates et les pivaloylates d'argent et de nickel.

25 Ces sels sont solubilisables dans une large gamme de solvants ce qui rend donc aisé leur charge par imprégnation au niveau des matériaux polymériques particuliers poreux considérés.

Différents modes d'imprégnation peuvent être tout particulièrement considérés.

Bien entendu, la nature chimique du précurseur est de nature à conditionner le
30 choix de ce solvant.

De même, l'imprégnation du matériau polymérique particulière poreux est réalisée dans un solvant qui est choisi pour être inerte à son égard.

Ce choix relève clairement des compétences de l'homme du métier.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le matériau polymérique particulaire poreux considéré lors de l'étape d'imprégnation peut être un matériau polymérique particulaire poreux déjà dopé, notamment selon l'invention. Un tel mode de réalisation permet tout particulièrement d'augmenter le taux de charge en dopant métallique d'un matériau polymérique particulaire poreux dopé selon l'invention.

Dans un mode de réalisation, l'étape d'imprégnation est réalisée par mise en présence du matériau polymérique particulaire poreux à doper avec un solvant liquide contenant le sel métallique dans des conditions efficaces pour réaliser ladite imprégnation.

Alternativement, l'étape d'imprégnation peut être réalisée par mise en présence du matériau polymérique particulaire poreux à doper avec un sel métallique en présence d'un solvant supercritique, notamment du CO₂ supercritique.

Une telle étape d'imprégnation par du CO₂ supercritique peut avantageusement être réalisée à une température comprise entre 50°C et 150°C.

Une telle étape d'imprégnation par du CO₂ supercritique peut avantageusement être réalisée à une pression comprise entre 80 bar et 350 bar.

Une telle étape d'imprégnation par du CO₂ supercritique peut avantageusement être réalisée pour une durée comprise entre 0,5 h et 2 h.

D'une manière générale, il est privilégié le choix d'un solvant organique le plus souvent aprotique lors de la mise en œuvre d'un précurseur carboxylate, β -dicétonate voire β -cétoesters.

De préférence, le sel métallique d'argent, de cuivre et/ou de nickel pour l'imprégnation d'un matériau polymérique particulaire poreux, est choisi parmi les β -dicétonates, les β -cétoesters et les carboxylates en C₄ à C₅ de Ni, Cu, Ag et leurs mélanges.

A la fin de l'étape d'imprégnation, le matériau polymérique particulaire poreux dopé en sel(s) métallique(s) peut être isolé et séché, par exemple par chauffage entre 100°C et 500°C sous atmosphère ou sous pression réduite, de préférence sous pression réduite. Le matériau polymérique particulaire poreux considéré en étape a), est

donc un matériau polymérique particulière poreux imprégné avec au moins un ou plusieurs sels métalliques d'argent, de cuivre et/ou de nickel.

Ainsi, selon un mode préféré, le matériau polymérique particulière poreux à l'issue de l'étape a) comprend au moins un sel métallique choisi parmi les β -dicétonates, les β -cétoesters, les carboxylates en C₄ à C₅ de Ni, Cu, Ag et leurs mélanges.

Il est avantageux que ce matériau polymérique particulière poreux soit imprégné en sel métallique à un taux au moins égal à 8 % en poids total de sels par rapport à son poids total ou encore au moins égal à 1 % en poids de métal par rapport à son poids total.

Le taux d'apport en métal peut être quantifié par pesée ou par analyse ICP comme évoqué précédemment.

Le métal au degré d'oxydation zéro requis selon l'invention est généré à l'étape b) par réduction in situ du sel métallique imprégné au niveau du matériau polymérique particulière poreux. Cette réduction peut être réalisée selon plusieurs modes de réalisation et met en œuvre un agent réducteur chimique ou non.

Selon un mode préféré, cet agent réducteur est chimique et peut être choisi parmi les dérivés hydrazines et la N,N,N'-tétraméthyl-1,4-phénylènediamine. Cet agent réducteur est bien entendu choisi pour sa bonne compatibilité vis-à-vis du solvant considéré pour la réduction et son inertie vis-à-vis du matériau polymérique particulière poreux en tant que tel. Il se doit de n'être réactif qu'à l'égard des sels métalliques devant être réduits à l'état de métal zéro. Quel que soit l'agent réducteur choisi et le mode de réalisation considéré pour la réduction, sa mise en œuvre relève clairement des compétences de l'homme du métier. Cet agent réducteur est avantageusement mis en œuvre en excès par rapport à la quantité en atomes métalliques imprégnés et à réduire, de manière à garantir que tous les composés métal organiques seront effectivement réduits en métal zéro.

Selon une autre variante, la réduction peut être réalisée par irradiation et en particulier par irradiation gamma dudit matériau polymérique particulière poreux imprégné avec au moins un sel métallique, formulé en milieu solvant, notamment hydroalcoolique.

Un solvant particulièrement préféré est un solvant constitué à 10% volumique d'isopropanol.

L'échantillon peut être soumis à une dose de 45 à 150 kGy. Plus la source est efficace plus le temps d'irradiation est court. L'irradiation peut ainsi être réalisée entre 2 à 24 heures à 20°C.

5 Le cas échéant, il peut être réalisé, antérieurement à cette étape de réduction, une étape dite de « déstabilisation du précurseur imprégné ». Cette étape a pour objectif d'accéder à une espèce chimique de réactivité accrue vis-à-vis du processus de réduction. Ainsi, dans le cas d'un matériau polymérique particulaire poreux imprégné par un précurseur carboxylate β -dicétonate et/ou β -cétoester, ce matériau polymérique
 10 particulaire poreux peut être disposé dans un dessiccateur dont l'atmosphère est saturée en NH_3 . Le NH_3 et l'eau atmosphérique hydrolysent le précurseur moléculaire pour former l'espèce hydroxyle. Il est alors envisageable de réaliser un nouveau cycle imprégnation/séchage pour augmenter la concentration d'un matériau polymérique particulaire poreux en ions métalliques, l'espèce hydroxylée n'étant pas soluble dans le
 15 solvant aprotique.

Selon une première variante de procédé, l'imprégnation est réalisée en solvant liquide notamment chloré comme par exemple le dichlorométhane et le chloroforme contenant les ions métalliques et la réduction en métal zéro est avantageusement effectuée
 20 par chauffage du matériau polymérique particulaire poreux, imprégné en ions métalliques, sous argon contenant 4 à 20 % en hydrogène. La réduction est réalisée en utilisant l'hydrazine en tant qu'agent réducteur et en privilégiant une quantité en excès, par exemple, 1 ml d'une solution aqueuse d'hydrazine à 50 % massique par gramme de matériau polymérique particulaire poreux quel que soit le taux de dopage en métal du
 25 matériau polymérique particulaire poreux.

Selon une seconde variante de procédé, l'imprégnation est réalisée à l'aide d'un solvant supercritique et tout particulièrement le CO_2 (noté sCO_2). Elle est avantageusement réalisée sous pression et à haute température dans les conditions précisées ci-dessus, comme par exemple à 85°C et 300 bar pendant 1 heure. Dans ce mode
 30 de réalisation, l'étape de réduction peut être réalisée, par simple mise en œuvre directement dans le sCO_2 , et consécutivement à l'imprégnation, d'un agent réducteur par exemple alcool, phényl hydrazide. Le procédé est alors réalisé selon un mode séquentiel. Selon ce

mode de réalisation, il est avantageux de privilégier l'utilisation de la phénylhydrazine comme agent réducteur au regard de sa solubilité dans le $s\text{CO}_2$.

Il peut être considéré pour l'étape b) une réduction dans le $s\text{CO}_2$, par exemple à 300 bar et 100°C , avec une concentration en phénylhydrazine en large excès par rapport à
 5 au matériau polymérique particulaire poreux dopé, le CO_2 supercritique permettant de récupérer les sous-produits d'oxydation et la phénylhydrazine non consommée, typiquement 1 g de phénylhydrazine par gramme de matériau polymérique particulaire poreux dopé.

10 A la suite de l'étape b) de réduction, un décapage rapide à l'acide, par exemple à l'aide d'une solution aqueuse de HCl ou HClO_4 est avantageusement réalisée pendant quelques minutes. Cette étape a pour fonction de réoxyder à des fins de décapage les particules de métal zéro imprégnées en surface du matériau polymérique particulaire poreux dopé.

15 Dans un mode de réalisation, l'étape c) comprend l'exposition d'un matériau polymérique particulaire poreux dopé avec au moins un métal de degré d'oxydation zéro, formé à l'étape b), à un taux d'humidité propice à son activation.

20 D'une manière générale les matériaux polymériques particuliers poreux dopés ainsi obtenus manifestent le pouvoir oxydant attendu. En présence d'eau, elles sont aptes à générer des espèces oxydantes comme les peroxydes. Tous les matériaux polymériques particuliers poreux dopés testés dans les exemples possèdent ce pouvoir oxydant.

Ce pouvoir oxydant est notamment vérifié pour des matériaux polymériques
 25 particuliers poreux dopés comprenant à partir de 1 % en masse de métal Ag, Cu ou Ni ou de mélange de métaux comme AgCu, NiCo ou AgNi.

Les inventeurs ont également constaté qu'il est possible de stimuler ce pouvoir oxydant en considérant une étape supplémentaire de pré-conditionnement à l'humidité, du
 30 matériau polymérique particulaire poreux dopé au métal zéro, obtenu à l'issue de l'étape de réduction.

Ce pré-conditionnement peut être réalisé selon la procédure COST 90 (Journal of Food Engineering 3 (1984) 117-1 50) qui consiste à exposer le matériau à traiter à une solution saturée d'un sel dans un réceptacle hermétique. Le taux d'humidité, RH, est contrôlé par la nature du sel, la température et le temps d'exposition.

5 Dans la mesure où le matériau répond à un pré-conditionnement à haut taux d'humidité, il est observé une augmentation de la génération en radicaux avec un accroissement du taux d'humidité. Cette augmentation est observée avec un pré-conditionnement dès des taux d'humidité de 50% voire moins.

L'exemple 4 ci-après rend compte de manière plus détaillée de cette méthode.

10 Par exemple, un tel pré-conditionnement peut avoir lieu en exposant les matériaux polymériques particuliers poreux dopés à une atmosphère possédant un taux d'humidité d'au moins 90 %.

Après pré-conditionnement à haut taux d'humidité, les matériaux polymériques particuliers poreux dopés augmentent leur pouvoir oxydant.

15 Grâce à ce pouvoir oxydant, les matériaux polymériques particuliers poreux dopés conformes à l'invention se révèlent particulièrement intéressants pour leurs propriétés antimicrobiennes.

Activité antimicrobienne

20 Par « activité antimicrobienne », on entend selon l'invention une aptitude à éliminer et/ou inhiber la croissance de microorganismes (bactéries, levures, moisissures). Plus particulièrement, il s'agit d'une activité inhibitrice du développement des microorganismes et donc bactériostatique et fongistatique.

25 Les matériaux polymériques particuliers poreux dopés métal zéro sont intéressants pour leur activité antimicrobienne à large spectre (levures, bactéries, moisissures).

Cette activité n'implique pas la consommation matérielle d'une espèce chimique et donc l'effet antimicrobien peut être attendu sur une très longue durée.

30 La quantité des espèces oxydantes générées par les matériaux polymériques particuliers poreux dopés selon l'invention, est semble-t-il suffisamment élevée pour empêcher la « nidification » de micro-organismes, en particulier bactéries, virus, levures

et/ou champignons en assurant un stress permanent à leurs surfaces tout en étant suffisamment faible pour ne pas initier une stérilisation de ce substrat.

En conséquence, l'invention a également pour objet un procédé utile pour contrôler la croissance voire inhiber un développement de microorganismes et notamment de bactéries, levures et/ou champignons au niveau d'un substrat notamment de nature polymérique, comprenant le traitement dudit substrat avec une quantité efficace d'au moins un matériau polymérique particulière poreux dopé selon l'invention.

Pour des raisons évidentes, le taux de charge est susceptible de varier significativement selon la destination fonctionnelle du substrat. Par exemple, un fort taux de charge, notamment supérieur à 35% en poids de matériau polymérique particulière poreux dopé selon l'invention par rapport au poids dudit substrat peut être privilégié si le support est destiné à être localisé dans des zones a priori très sales (exemple tapis de sol, certaines zones de housse de fauteuil, gaines de ventilation). En revanche, ce taux de charge peut être plus faible pour des supports pour l'essentiel destinés à un effet esthétique.

Substrat polymérique chargé avec un matériau polymérique particulière poreux dopé selon l'invention

Détail de la nature polymérique

Parmi les différents substrats polymériques pouvant convenir à l'invention peuvent notamment être cités les polymères organiques incluant les résines ionomères, les éthylène-acrylate d'éthyle, les éthylène-acétate de vinyle, les chlorures de vinyle, les polyéthylènes chlorés, les polymères fluorés, les polyamides, les élastomères polyuréthanes thermoplastiques, les polyéthers, les polyéthercétone, les polysulfones, les polyéthylènes haute densité, les polyéthylènes basse densité, les polyéthylènes linéaires basse densité, les polycarbonates, les polybutadiènes, les polypropylènes, les polystyrènes, les polyacrylates, les polyéthylènes téréphtalates renforcés, les polyvinylidènes chlorés, les polymères conducteurs, les polysilicones, les poly(acrylonitrile butadiène)styrènes, les polyester saturés ou insaturés, les nylons, les polyacétals, les polyphénols, les polymélanines, les résines époxy, les polyuréthanes, les polyurées, les fibres polymériques par exemple le cupro et les caoutchoucs synthétiques ou naturels, et de préférence le

substrat est de type polyalkylène, polyacrylique, polyméthacrylique, polyacrylate, polyméthacrylate, polyester, polycarbonate ou polycétone.

Détail du mode de préparation du substrat chargé

Différentes méthodes peuvent être considérées pour charger un substrat polymérique avec des matériaux polymériques particuliers poreux dopés. Un substrat chargé selon l'invention présente de préférence un taux de charge en matériau particulaire polymérique poreux au moins égal à 4 % et de préférence allant de 10 % à 50 % en poids de matériaux polymériques particuliers poreux dopés par rapport au poids total du substrat polymérique.

Le substrat polymérique sous forme fondue et les matériaux polymériques particuliers poreux dopés peuvent être notamment mélangés dans un laminoir, un mixeur, un pétrisseur ou encore une extrudeuse. Le chargement d'un substrat polymérique est de préférence réalisé par extrusion des matériaux polymériques particuliers poreux dopés dans le substrat polymérique. On utilise une extrudeuse qui permet de faire le mélange à chaud des matériaux polymériques particuliers poreux dopés avec le substrat polymérique que l'on a choisi. A la fin de l'extrusion il est récupéré un fil de composite qui peut être découpé en granules, pouvant, si nécessaire, être injectés dans une presse à injecter.

Il peut être envisagé une étape de pré-mélange des matériaux polymériques particuliers poreux dopés et du substrat polymérique éventuellement sous sa forme fondue dans un mixeur, pour améliorer la dispersion obtenue à l'issue du procédé.

Il est également envisageable de préparer un pré-mélange de substrat polymérique plus concentré en matériaux polymériques particuliers poreux dopés puis ensuite dilué pour obtenir le taux de charge souhaité.

Les expressions « *compris entre ... et ...* » et « *allant de ... à ...* » doivent se comprendre bornes incluses, sauf si le contraire est spécifié.

L'invention va maintenant être décrite au moyen d'exemples qui sont présents à vocation illustrative uniquement et ne doivent pas être interprétés comme des exemples limitatifs de l'invention.

EXEMPLE 1

Synthèse de particules de Poly(éthylène téréphtalate) (PET)

10 g de Poly(éthylène téréphtalate) PET (Aldrich; 429252-250G) sont ajoutés à 200 ml d'hexafluoroisopropanol à température ambiante sous agitation. Après 2H, le milieu réactionnel est centrifugé à 8000 tr/min pendant 10 minutes. Le surnageant incolore et translucide est conservé, le gel blanc, constitué de microparticules de silice, est éliminé. On récupère 175 ml d'hexafluoroisopropanol contenant environ 7 g de PET. La solution de PET est ajoutée à 600ml d'eau désionisée à température ambiante, le mélange est homogénéisé par ultra-son (sonde plongeante 500 MHz, 35 minutes). Après 35 minutes d'ultra-son, on récupère 800 g d'une émulsion stable, le point d'ébullition de l'hexafluoroisopropanol étant de 59°C, on a perdu 80 g d'hexafluoroisopropanol à cause de l'échauffement dû au traitement ultra-son. Cette émulsion est ajoutée goutte-à-goutte à de l'azote liquide. Les particules millimétriques obtenues sont séchées 2 jours à la pompe à palettes (Double piège d'Azote liquide) puis elles sont transférées dans un lyophilisateur (-96°C) et séchées 3 jours.

Les particules millimétriques lyophilisées sont constituées de particules sphériques de 300 nm à 500 nm de PET poreuses.

La surface spécifique, mesurée selon la méthode BET par la technique d'adsorption de diazote est de 500 m²/g.

EXEMPLE 2

Synthèse de particules de matériau polymérique à base de Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Des particules de CaCO₃ sphériques de taille monodisperse comprise entre 50 nm et 5 µm et contenant jusque 7 % en masse de polystyrene sulfonates sont préparées selon le mode opératoire décrit dans Green Chem, 2011, 13, 300-306 et introduites dans une solution de chloroforme contenant 5 % en poids de polyméthacrylate de méthyle (référence commerciale : 182230-500G, MW 120000 Aldrich) est préparée. La quantité de particules de CaCO₃ introduite correspond à 5 % de la masse du polymère. La solution est agitée à température ambiante pendant une à deux heures puis un volume d'eau à pH 7,5 et à température ambiante correspondant à environ 6 fois le volume de la solution, est ajouté

à la solution. Un traitement par ultra son est réalisé pendant une demi-heure à l'aide d'une sonde à ultra-son de puissance 450 W, et une émulsion dont la taille des gouttes est d'environ 0,3 μm est ainsi formée. Le traitement ultra-son est réalisé dans un bain de glace pendant quinze minutes puis le milieu est non refroidi pendant la suite du traitement.

5 Alternativement, il est possible de diminuer le volume d'eau ajouté pour obtenir des gouttes plus grandes, par exemple avec 4 fois le volume de la solution en eau on obtient des gouttes de 10 μm et avec 3 fois le volume de la solution en eau, on obtient des gouttes dont la taille peut aller jusqu'à 50 μm .

10 Par la suite du traitement par ultra-son, une partie du CHCl_3 est éliminé à la température finale est de 60°C et une centrifugation est réalisée à 5000 tours par minute. Le précipité est lavé à l'éthanol et centrifugé à nouveau à 5000 tours par minute. Un lavage à l'eau acide (pH=5) est réalisé durant lequel les billes de CaCO_3 sont dissoutes. Les particules de polymères poreuses de taille micrométrique sont alors séchées. Elles sont alors optionnellement consolidées par une irradiation à 50kGy avant le séchage.

15 Le même mode opératoire peut être réalisé en remplaçant le PMMA, un polycarbonate ou un polycaprolactone.

EXEMPLE 3

Imprégnation des particules de PET de l'exemple 1 et leur réduction

20 consécutives.

2 g de particules de PET lyophilisées de l'exemple 1 sont mis en suspension dans 50 ml d'une solution de chloroforme décimolaire d'acétylacétonate d'argent à température ambiante. La quantité d'acétylacétonate d'argent est ajustée pour obtenir un titre massique en métal d'au moins 4 %. La vaisselle est teintée de manière à minimiser la réduction avec la lumière visible. Après 10 minutes, le milieu réactionnel est centrifugé à 5000 tours par minutes pendant 10 minutes. Le culot est récupéré puis séché à température ambiante à la pompe à palette, le surnageant est récupéré et conservé à l'abri de la lumière. Son titre massique est mesuré par absorption atomique, on trouve 0,47 g d'Ag métal dans la solution à la place des 0,55 g attendu. Il peut également être envisagé de faire une imprégnation par voie solvant chloré. Le séchage se fait à l'étuve une nuit à 80°C.

30

Le taux de dopage massique en métaux varie de 3,7 % à 4,8 %. Ce dernier peut être mesuré par spectroscopie plasma à couplage inductif (ou ICP pour l'acronyme en langue anglaise inductively coupled plasma). Les particules ainsi dopées sont ensuite réduites par gamma irradiation ou par voie chimique.

5 Pour les particules préparées dans un solvant chloré, la réduction est opérée par ajout direct d'hydrazine hydratée sur une suspension dans l'éthanol de particules imprégnées

Pour les particules préparées dans le sCO_2 , la réduction a lieu par l'ajout de phénylhydrazine selon le procédé suivant. On dépose dans le fond d'un autoclave de 10 300 ml, 1,5 g de phénylhydrazine (ou d'un autre agent réducteur) par gramme de matériau PET dopé. On remplit l'autoclave de 100 ml de CO_2 liquide. On ferme l'autoclave puis on chauffe l'autoclave à 100°C , la pression est maintenue à 300 bar. La durée du chauffage dure 1h. On revient à température ambiante puis on récupère le matériau PET dopé avec du métal zéro. Celui-ci est lavé à l'éthanol et séché température ambiante. On décape sa 15 surface en ajoutant 10 ml d'une solution aqueuse de HCl ou HClO_4 à température ambiante (10 ml de la solution par gramme de matériau). Les particules de PET dopées sont alors séchées à l'étuve à 100°C .

Pour la réduction par gamma irradiation, on met 1 g de PET dopé dans 20 à 30 20 ml d'une solution à 10 % volume d'isopropanol. Cette suspension est mise dans un irradiateur. Le flux γ dans le cas des expériences polymères est de 2 kGy/h avec une source de $\text{Co } 60$, l'irradiation γ se fait à température ambiante (la réaction n'est pas exothermique). On irradie pendant le temps nécessaire pour obtenir la dose souhaitée.

Après irradiation, on récupère le matériau polymérique particulaire poreux de 25 PET dopé par filtration puis on lave sa surface dans les mêmes conditions que celles précitées.

Le tableau 1 ci-après rend compte de la nature chimique des matériaux dopés métal zéro ainsi obtenus, de l'option de réduction retenue et de leur taux de dopage 30 respectif.

Le taux de dopage massique en métaux est caractérisé par spectrométrie d'absorption atomique par un appareil Perkin Elmer, Aanalyst. Les échantillons de PET sont préalablement attaqués à l'acide nitrique chaud.

TABLEAU 1

N° échantillon	Matériau/métal	Voie d'imprégnation	Voie de réduction	Taux de dopage en métal zéro
1	PET/Ag	Acétylacétonate, (CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃)	hydrazine	3,8
2	PET/Ag	Butyrate, (CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃)	hydrazine	3,7
3	PET/Ag	Butyrate, CO ₂ supercritique (85°C, 300 bar, 1h)	hydrazine	4,1
4	PET/Ag	Butyrate, CO ₂ supercritique (85°C, 300 bar, 1h)	Phenylhydrazine (85°C 300 bar)	3,5
5	PET/Cu	Acétylacétonate, (CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃)	hydrazine	4,5
6	PET/Ag	Acétylacétonate, (CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃)	γ 60 kGy	3,9
7	PET/Ag	Butyrate, (CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃)	γ 60 kGy	4,0
8	PET/Cu	Acétylacétonate, (CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃)	γ 35 kGy	4,8
9	PET/Ni	Acétylacétonate, (CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃)	γ 100 kGy	4,5
10	PET/Ag Cu	Acétylacétonate, (CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃)	γ 80 kGy	4,8
11	PET/Ag Ni	Acétylacétonate, (CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃)	γ 100 kGy	3,9
12	PET/Ni Co	Acétylacétonate (CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃)	γ 100 kGy	4

EXEMPLE 4**Stimulation du pouvoir oxydant des particules de PET dopées de l'exemple 3.**

5 Pour exacerber le pouvoir oxydant des matériaux polymériques particuliers obtenus en exemple 3, ces derniers ont subis un pré-conditionnement sous atmosphère chargée à 90 % en humidité relative.

Un tel pré-conditionnement peut se faire par la méthode des solutions salines qui consiste à placer une solution saturée d'un sel dans un bocal hermétique. Cette méthode
10 a été standardisée par la procédure COST 90 (Journal of Food Engineering 3 (1984) 117-150).

L'humidité relative de l'atmosphère au-dessus de la solution va s'équilibrer à une valeur qui est fonction du sel utilisé (on peut ainsi balayer toute la palette des
15 humidités relatives entre 0,1 et 0,91 à 25°C). Une fois que l'échantillon est placé dans le bocal,² des pesées sont réalisées à intervalles de temps réguliers ou non, jusqu'à ce que la variation de masse soit considérée comme négligeable. On estime alors avoir atteint la masse d'échantillon en équilibre avec l'atmosphère environnante.

Le tableau 2 ci-après renseigne pour chaque sel, le taux d'humidité
20 correspondant en fonction de la température.

TABLEAU 2

Sels saturés	Quantités utilisées		a _u ≈ Hr, humidité relative		
	Sel (g)	Eau distillée (ml)	15 °C	25 °C	35 °C
Lithium Chloride	150	85	0,1194 ± 0,0005	0,1105 ± 0,0005	0,1117 ± 0,0005
Potassium Acetate	200	65	0,234 ± 0,003	0,2245 ± 0,0005	0,2161 (à 30 °C)
Magnesium Chloride	200	25	0,3330 ± 0,0005	0,3300 ± 0,0005	0,3200 ± 0,0005
Potassium Carbonate	200	90	0,43	0,4276 ± 0,0005	0,4317 (à 30 °C)
Magnesium Nitrate	200	30	0,5587 ± 0,0005	0,5286 ± 0,0005	0,4972 ± 0,0005
Sodium Bromide	200	80	0,61	0,58	0,5455 ± 0,004
Strontium Chloride	200	50	0,7413 ± 0,0005	0,7083 ± 0,0005	0,6911 (à 30 °C)
Sodium Chloride	200	60	0,76	0,75	0,75
Potassium Chloride	200	80	0,8598 ± 0,0005	0,8426 ± 0,0005	0,83
Barium chloride	250	70	0,9107 ± 0,0005	0,9019 ± 0,0002	0,89

Le pré-conditionnement en atmosphère chargée à 90 % en humidité des particules de PET dopées a été réalisé, dans une enceinte contenant du chlorure de baryum à 25°C.

200 mg de chacun des matériaux PET ainsi pré-conditionnés sont ensuite placés, à température ambiante, et à l'abri de la lumière sous agitation d'un mélange de CCl₄/cyclohexène à 80%/20% en masse.

A l'issue de chaque essai, les suspensions sont centrifugées, et leurs phases liquides respectives contenant le cyclohexène et les molécules issues de l'oxydation sont caractérisées par Raman.

Les résultats des tests d'oxydation du cyclohexène dans le CCl₄ sont illustrés en tableau 3. Il a par ailleurs été vérifié l'incapacité d'oxydation de la matrice PET selon le même test.

TABLEAU 3

N° échantillon	PET DOPE	Taux de dopage en métal zéro	Résultat IR RAMAN (espèce observée)
1	PET/Ag	3,8	cyclohexanone
2	PET/Ag	3,7	cyclohexanone
3	PET/Ag	4,1	cyclohexanone
4	PET/Ag	3,5	cyclohexanone
5	PET/Cu	4,5	cyclohexanol + cyclohexanone
6	PET/Ag	3,9	cyclohexanone
7	PET/Ag	4,0	cyclohexanone
8	PET/Cu	4,8	cyclohexanone
9	PET/Ni	4,5	cyclohexene oxide
10	PET/Ag Cu	4,8	cyclohexanone
11	PET/Ag Ni	3,9	cyclohexanone
12	PET/Ni Co	4	cyclohexene oxide

Des résultats obtenus, il ressort que tous les matériaux polymériques dopés montrent un pouvoir oxydant.

REVENDEICATIONS

1. Matériau polymérique particulaire poreux dopé avec au moins un dopant métallique, ledit dopant métallique comprenant au moins un métal de degré d'oxydation égal à zéro choisi parmi l'argent, le nickel et le cuivre et ledit matériau possédant une porosité ouverte supérieure ou égale à 70 %.

2. Matériau polymérique particulaire poreux dopé selon la revendication précédente, présentant une porosité ouverte variant de 70 % à 90 %, mieux encore de 75 % à 85 %.

3. Matériau polymérique particulaire poreux dopé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit dopant métallique comprend au moins un métal de degré d'oxydation égal à zéro choisi parmi l'argent, le nickel et le cuivre ou un mélange binaire choisi parmi AgCu, NiCo et AgNi.

4. Matériau polymérique particulaire poreux dopé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le composant métal de degré d'oxydation égal à zéro dudit dopant métallique est composé à plus de 80 % en poids de métal argent.

5. Matériau polymérique particulaire poreux dopé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le dopant métallique est constitué à plus de 90 % et de préférence à 100 % dudit composant métal de degré d'oxydation égal à zéro.

6. Matériau polymérique particulaire poreux dopé selon l'une quelconque des revendications précédentes dont le taux de charge en composant métal de degré d'oxydation égal à zéro est d'au moins 1 %, de préférence d'au moins 2 % et en particulier de 3 % à 8 % en poids dudit composant métal de degré d'oxydation égal à zéro.

7. Matériau polymérique particulaire poreux dopé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la taille moyenne en nombre des particules est au moins égale à 300 nm et en particulier peut varier de 300 nm à 500 nm.

8. Matériau polymérique particulaire poreux dopé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel ledit matériau polymérique particulaire poreux est choisi parmi :

- les polyéthylènes,
- les polyalkylènes en C₂-C₄ téréphtalate, en particulier le polyéthylène téréphtalate (PET),

- les polyacrylates d'alkyles en C₂-C₅, de préférence les polyméthacrylates d'alkyles en C₂-C₅ et mieux le poly(méthacrylate de méthyle),
- les polycarbonates,
- les polyesters aliphatiques et en particulier les polycaprolactones, et
- leurs mélanges.

5

9. Matériau polymérique particulaire poreux dopé selon la revendication précédente, dans lequel le matériau polymérique particulaire poreux est choisi parmi les polyéthylènes, les poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), les polyéthylènes téréphtalate (PET), les polycaprolactones et les polycarbonates, et de préférence parmi les poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), les polyéthylènes téréphtalate (PET) et mieux est un polyéthylène téréphtalate (PET).

10

10. Matériau polymérique particulaire poreux dopé selon l'une quelconque des revendications précédentes dont la surface spécifique varie de 200 m²/g à 1100 m²/g.

15

11. Matériau polymérique particulaire poreux dopé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les particules du matériau polymérique particulaire poreux sont sous la forme d'agrégats solides, ayant une taille moyenne en nombre de 3 mm à 5 mm.

20

12. Procédé de préparation d'un matériau polymérique particulaire poreux dopé selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant au moins les étapes consistant à :

a) Disposer d'un matériau polymérique particulaire poreux imprégné avec au moins un sel métallique d'argent, de cuivre et/ou de nickel,

25

b) Imposer audit matériau polymérique particulaire poreux de l'étape a) des conditions efficaces pour réduire au moins une partie de ses ions métalliques à un état d'oxydation de degré zéro, et le cas échéant,

c) Exposer ledit matériau polymérique particulaire poreux dopé avec au moins un métal de degré d'oxydation égal à zéro, formé à l'étape b), à un taux d'humidité propice à leur activation.

30

13. Procédé selon la revendication précédente dans lequel le matériau polymérique particulaire poreux considéré en étape a) est imprégné avec un sel métallique choisi parmi les β -dicétonates, les β -cétoesters, les carboxylates en C₄ à C₅ de Ni, Cu, Ag et leurs mélanges.

14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, comprenant une étape préliminaire à l'étape a) comprenant l'imprégnation d'un matériau polymérique particulaire poreux avec au moins un sel métallique choisi parmi les β -dicétonates, les β -cétoesters, les carboxylates en C4 à C5 de Ni, Cu, Ag et leurs mélanges.

5 15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel ladite étape d'imprégnation est réalisée par mise en présence dudit matériau polymérique particulaire poreux à doper avec un solvant liquide contenant ledit sel métallique dans des conditions efficaces pour réaliser ladite imprégnation.

10 16. Procédé selon la revendication 14, dans lequel ladite étape d'imprégnation ii) est réalisée par mise en contact dudit matériau polymérique particulaire poreux à doper avec ledit sel métallique en présence d'un solvant supercritique, notamment du CO₂ supercritique.

15 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 16 dans lequel ladite étape b) de réduction est réalisée par un agent réducteur chimique pouvant être choisi parmi les dérivés hydrazines et la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,4-phénylènediamine.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 16 dans lequel ladite étape b) de réduction est réalisée par irradiation et en particulier par irradiation gamma dudit matériau polymérique particulaire poreux imprégné avec au moins un sel métallique, formulé en milieu solvant, notamment hydroalcoolique.

20 19. Utilisation d'un matériau polymérique particulaire poreux dopé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 à titre d'agent antimicrobien.

25 20. Procédé utile pour contrôler la croissance et/ou inhiber un développement de microorganismes et notamment de bactéries, virus, levures et champignons au niveau d'un substrat notamment de nature polymérique, comprenant le traitement dudit substrat avec une quantité efficace d'au moins un matériau polymérique particulaire poreux dopé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

30 21. Procédé selon la revendication précédente dans lequel ledit traitement consiste à charger ledit substrat en matériau polymérique particulaire poreux avec un taux de charge au moins égal à 4 % et de préférence variant de 10 % à 50 % en poids de matériau polymérique particulaire poreux par rapport au poids dudit substrat.

22. Substrat polymérique chargé avec au moins un matériau polymérique particulaire poreux dopé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

23. Substrat selon la revendication précédente dont le taux de charge est au moins égal à 4 % et de préférence variant de 10 % à 50 % en poids de matériaux polymériques particuliers poreux dopés par rapport à son poids total.

24. Substrat selon la revendication 22 ou 23 de type polyalkylène,
5 polyacrylique, polyméthacrylique, polyacrylate, polyméthacrylate, polyester, polycarbonate ou polycétone.

25. Procédé de préparation d'un substrat polymérique selon l'une quelconque des revendications 22 à 24 comprenant au moins l'extrusion d'un matériau polymérique avec au moins un matériau polymérique particulier poreux dopé selon l'une quelconque
10 des revendications 1 à 11.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 858014
FR 1857587

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2018/131055 A1 (VIGANO CARLO MARIA STEFANO [CH]) 19 juillet 2018 (2018-07-19) * revendications 1-10 * * exemples I-VI *	1-25	A01N25/10 A01N59/00 A01N59/16
X	EP 3 326 466 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; UNIV GRENOBLE ALPES [FR]) 30 mai 2018 (2018-05-30) * revendications 1-17 *	1-25	
X	WO 2007/095058 A2 (ACRYMED INC [US]; KARANDIKAR BHALCHANDRA M [US]; GIBBINS BRUCE L [US]) 23 août 2007 (2007-08-23) * revendications 1-33 * * exemple 95 * * page 48, dernier alinéa - page 49, alinéa 1 *	1-25	
X	US 2016/374348 A1 (PONDER SHERMAN [US] ET AL) 29 décembre 2016 (2016-12-29) * revendications 1-21 * * exemple 1 *	1-25	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	US 2010/215971 A1 (MILITZ DETLEF [DE] ET AL) 26 août 2010 (2010-08-26) * revendications 1-20 *	1-25	A01N
X	EP 2 160 946 A1 (POLYMERS CRC LTD [AU]) 10 mars 2010 (2010-03-10) * exemple 1 * * revendications 1-15 *	1-25	
X	US 2016/227785 A1 (BENAVIDES PEREZ RICARDO [MX] ET AL) 11 août 2016 (2016-08-11) * exemples 1-36 * * revendications 1-6 * * alinéas [0044] - [0056] *	1-25	
	-/-		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 mars 2019		Marie, Gérald	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
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	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 858014
FR 1857587

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2009/130161 A1 (SARANGAPANI SHANTHA [US]) 21 mai 2009 (2009-05-21) * revendications 1-10 *	1-25	
X	WO 2005/077329 A1 (AMOREPACIFIC CORP [KR]; KIM JIN WOONG [KR]; LEE JONG SUK [KR]; KIM SU) 25 août 2005 (2005-08-25) * revendications 1-17 *	1-25	
X	EP 2 192 146 A1 (COLOTEX IND CO LTD [TW]) 2 juin 2010 (2010-06-02) * revendications 1-11 * * alinéa [0017] *	1-25	
X	US 2010/136073 A1 (PREUSS ANDREA [CH] ET AL) 3 juin 2010 (2010-06-03) * revendications 1-15 *	1-25	
X	US 2010/227052 A1 (CARTER PHILLIP W [US] ET AL) 9 septembre 2010 (2010-09-09) * revendications 1-21 * * exemples 1,2 *	1-25	
X	US 2011/159237 A1 (BRYSON MICHAEL L [US] ET AL) 30 juin 2011 (2011-06-30) * revendications 1-22 * * alinéa [0014] *	1,19,20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	US 2011/097370 A1 (WANG MINGSONG [CN] ET AL) 28 avril 2011 (2011-04-28) * revendications 1-14 *	1-25	
X	EP 3 031 945 A1 (TSAO CHENG-SHANG [TW]) 15 juin 2016 (2016-06-15) * revendications 1-10 *	1-25	
-/-			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 mars 2019		Marie, Gérald	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 858014
FR 1857587

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2008/306183 A1 (LEUKEL JOERG [DE] ET AL) 11 décembre 2008 (2008-12-11) * revendications 1-20 * * exemples 1-5 *	1-25	
X	US 2015/209567 A1 (COULSON WILLIAM A [US] ET AL) 30 juillet 2015 (2015-07-30) * alinéas [0042] - [0044], [0048] - [0052], [0059] *	1-25	
X	US 2008/118540 A1 (ROE PAUL [US] ET AL) 22 mai 2008 (2008-05-22) * revendications 1-34 *	1-25	
X	WO 2005/085339 A1 (CHOI GIL-BAE [KR]; LEE JEONG-HUN [KR]) 15 septembre 2005 (2005-09-15) * revendications 1-7 * * exemples 1-5,7 * * test example 1 *	1-25	
X	US 2016/219885 A1 (CLUTHE GARY PAUL [CA] ET AL) 4 août 2016 (2016-08-04) * revendications 1-16 *	1-25	
X	WO 00/53413 A1 (ICET INC [US]; SARANGAPANI SHANTHA [US]) 14 septembre 2000 (2000-09-14) * revendications 1-16 *	1-25	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 mars 2019		Marie, Gérald	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 858014
FR 1857587

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	TAMAYO L A ET AL: "Release of silver and copper nanoparticles from polyethylene nanocomposites and their penetration into <i>Listeria monocytogenes</i> ", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING C, ELSEVIER SCIENCE S.A, CH, vol. 40, 26 mars 2014 (2014-03-26), pages 24-31, XP029026529, ISSN: 0928-4931, DOI: 10.1016/J.MSEC.2014.03.037 * abrégé *	1-25	
X	----- CN 1 850 924 A (GUANGDONG MEITUSHI CHEMICAL CO [CN]) 25 octobre 2006 (2006-10-25) * abrégé *	1-25	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 mars 2019		Marie, Gérald	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1857587 FA 858014**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08-03-2019**
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 2018131055	A1	19-07-2018	AUCUN	
EP 3326466	A1	30-05-2018	EP 3326466 A1	30-05-2018
			FR 3059207 A1	01-06-2018
			US 2018146679 A1	31-05-2018
WO 2007095058	A2	23-08-2007	AU 2007215443 A1	23-08-2007
			BR PI0707602 A2	10-05-2011
			CA 2641822 A1	23-08-2007
			CN 101421050 A	29-04-2009
			EP 1991365 A2	19-11-2008
			EP 2859961 A2	15-04-2015
			ES 2532238 T3	25-03-2015
			IN 264350 B	20-02-2009
			JP 5630959 B2	26-11-2014
			JP 2009526132 A	16-07-2009
			MX 321310 B	24-06-2014
			WO 2007095058 A2	23-08-2007
US 2016374348	A1	29-12-2016	AUCUN	
US 2010215971	A1	26-08-2010	AU 2007324552 A1	29-05-2008
			BR PI0716006 A2	15-04-2014
			CA 2700003 A1	29-05-2008
			CN 101641460 A	03-02-2010
			DE 102006055763 A1	05-06-2008
			EA 200970502 A1	30-12-2009
			EP 2097556 A1	09-09-2009
			JP 2010510403 A	02-04-2010
			KR 20090110826 A	22-10-2009
			NZ 577868 A	22-12-2011
			US 2010215971 A1	26-08-2010
			WO 2008062017 A1	29-05-2008
			ZA 200904267 B	28-04-2010
EP 2160946	A1	10-03-2010	AUCUN	
US 2016227785	A1	11-08-2016	CA 2926945 A1	31-12-2014
			EP 3015422 A1	04-05-2016
			US 2016227785 A1	11-08-2016
			US 2018249715 A1	06-09-2018
			WO 2014209095 A1	31-12-2014
US 2009130161	A1	21-05-2009	AUCUN	
WO 2005077329	A1	25-08-2005	KR 20050080805 A	18-08-2005

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 1857587 FA 858014**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08-03-2019**
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 2005077329 A1	25-08-2005
EP 2192146 A1	02-06-2010	AT 537206 T	15-12-2011
		EP 2192146 A1	02-06-2010
		TW 201019975 A	01-06-2010
US 2010136073 A1	03-06-2010	AU 2008240809 A1	30-10-2008
		BR PI0810386 A2	25-11-2014
		CA 2682509 A1	30-10-2008
		CN 101677575 A	24-03-2010
		EP 2136645 A2	30-12-2009
		ES 2426216 T3	22-10-2013
		JP 5571548 B2	13-08-2014
		JP 2010525091 A	22-07-2010
		KR 20100016595 A	12-02-2010
		US 2010136073 A1	03-06-2010
		WO 2008128896 A2	30-10-2008
US 2010227052 A1	09-09-2010	US 2010227052 A1	09-09-2010
		WO 2010104806 A1	16-09-2010
US 2011159237 A1	30-06-2011	CA 2726320 A1	30-06-2011
		US 2011159237 A1	30-06-2011
US 2011097370 A1	28-04-2011	BR 112012009712 A2	29-09-2015
		CN 102040828 A	04-05-2011
		EP 2493289 A2	05-09-2012
		JP 2013508513 A	07-03-2013
		KR 20120095404 A	28-08-2012
		US 2011097370 A1	28-04-2011
		WO 2011056536 A2	12-05-2011
EP 3031945 A1	15-06-2016	AUCUN	
US 2008306183 A1	11-12-2008	AU 2008264057 A1	18-12-2008
		BR PI0812471 A2	13-06-2017
		CA 2689201 A1	18-12-2008
		CN 101688028 A	31-03-2010
		EP 2155815 A2	24-02-2010
		ES 2522616 T3	17-11-2014
		JP 5631205 B2	26-11-2014
		JP 2010530016 A	02-09-2010
		TW 200904880 A	01-02-2009
		US 2008306183 A1	11-12-2008
		WO 2008151948 A2	18-12-2008

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 1857587 FA 858014**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08-03-2019**

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
US 2015209567 A1	30-07-2015	US 2015209567 A1	30-07-2015
		US 2017196223 A1	13-07-2017
		US 2018242587 A1	30-08-2018

US 2008118540 A1	22-05-2008	AUCUN	

WO 2005085339 A1	15-09-2005	KR 20050047029 A	19-05-2005
		WO 2005085339 A1	15-09-2005

US 2016219885 A1	04-08-2016	CA 2924138 A1	19-03-2015
		US 2016219885 A1	04-08-2016
		WO 2015035517 A1	19-03-2015

WO 0053413 A1	14-09-2000	AU 4006900 A	28-09-2000
		WO 0053413 A1	14-09-2000

CN 1850924 A	25-10-2006	AUCUN	
