

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 960 244

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

②1 N° d'enregistrement national :

10 53849

⑤1 Int Cl⁸ : **D 06 M 23/12** (2006.01), D 06 M 11/83, 13/152, 16/00,
101/04, B 82 B 3/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18.05.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 25.11.11 Bulletin 11/47.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
LYON I Etablissement public — FR, CENTRE NATIO-
NAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablis-
sement public — FR, INSTITUT NATIONAL DES
SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON — FR et ITECH
LYON — FR.

⑦2 Inventeur(s) : HAMAIDE THIERRY, DROCKENMUL-
LER ERIC, FLEURY ETIENNE, BERTHOLON
ISABELLE, TILLEMENT OLIVIER, ROUX STEPHANE
et BOULON GILBERT.

⑦3 Titulaire(s) : UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON
I Etablissement public, CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement
public, INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLI-
QUÉES DE LYON, ITECH LYON.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤4 FIBRES DE POLYSACCHARIDE SUR LESQUELLES SONT GREFFES PAR "CLICK CHEMISTRY" DES
NANOPARTICULES.

⑤7 La présente invention concerne des fibres de polysac-
charide, éventuellement sous la forme d'un textile ou d'un
non-tissé, à la surface des quelles sont greffés de façon co-
valente par « click chemistry », des nanoparticules compor-
tant une enveloppe externe en polysiloxane, leur procédé
de préparation, ainsi que des nanoparticules comportant
une enveloppe externe en polysiloxane porteuses de fonc-
tions réactives -N₃ ou -C=X avec X = N ou CH.

FR 2 960 244 - A1



La présente invention concerne le domaine technique des fibres de polysaccharides, notamment utilisées dans l'industrie textile.

Il est souvent souhaité de modifier les propriétés de fibres de polysaccharides, en fonction des applications visées, notamment pour
5 améliorer leur apparence, leur toucher, leur capacité de protection aux rayonnements UV ou combattre les bactéries, leur fonction antisalissure ou encore pour autoriser leur traçabilité ... Les techniques de fonctionnalisation utilisées dans le domaine des textiles font appel à des procédés de traitement pouvant être classés en deux catégories :

- 10 - d'une part les procédés mettant en œuvre des procédés d'ennoblissement par trempage, enduction ou tout autre moyen assimilable à une imprégnation. Ces procédés ne nécessitent aucune modification chimique des constituants, pas plus que la présence de nouvelle liaison covalente,
- 15 - d'autre part, les procédés mettant en œuvre des moyens de fixation par greffage chimique de composés chimiques permettant d'obtenir les propriétés souhaitées.

Les fonctionnalisations chimiques ont été mises en œuvre, de manière limitée, essentiellement par greffage de molécules de faible masse molaire.

- 20 La fonctionnalisation de fibres de polysaccharide avec des structures chimiques plus complexes, de type nanoparticules notamment, est généralement réalisée par sorption physique et/ou chimique (par exemple, par imprégnation) sur les fibres textiles et non par greffage chimique.

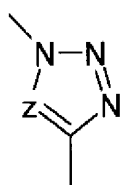
- 25 Dans ce contexte, un des principaux objectifs de l'invention est de fournir des fibres de polysaccharides qui soient fonctionnalisées pour présenter des propriétés avantageuses, par exemple en termes de couleur, touché, propriétés bactériostatiques, anti-salissures, anti-polluantes, propriétés fluorescentes ou luminescentes, magnétiques et blindage électromagnétique, protection contre les UV, émissivité thermique ou autres,
30 et ce de manière pérenne, de sorte que ces propriétés ne soient pas altérées par des séances de lavage notamment.

Par ailleurs, les fibres de polysaccharides fonctionnalisées selon l'invention se doivent d'être obtenues facilement et économiquement à l'échelle industrielle et ce, en utilisant des procédures classiquement mises en œuvre.

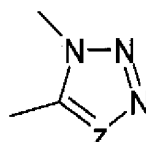
5 Dans ce contexte, la présente invention concerne des fibres de polysaccharide, éventuellement sous la forme d'un textile ou d'un non-tissé, à la surface des quelles des nanoparticules comportant une enveloppe externe en polysiloxane sont greffées, de façon covalente par « click chemistry ».

10 Un tel greffage permet une fonctionnalisation pérenne des fibres de polysaccharides grâce à une liaison covalente non hydrolysable et thermostable.

En particulier, dans le cadre de l'invention, la liaison entre les fibres de polysaccharide et les nanoparticules est, notamment, réalisée grâce à une
15 rotule de liaison comportant un groupe triazole ou tetrazole, par exemple de formule (A) ou (B) suivante :



(A)



(B)

dans laquelle Z représente N ou CH, par exemple du type 1,2,3-triazole, greffée sur un atome de silicium de l'enveloppe en polysiloxane,
20 éventuellement via un bras espaceur.

Dans le cadre de l'invention, par « nanoparticules », on entend des particules solides à 25°C. De telles nanoparticules peuvent être homogènes ou être composées d'un cœur solide, entouré d'une ou plusieurs couches d'enrobage. Ces nanoparticules présentent une taille nanométrique. Par taille
25 nanométrique, on entend, dans le cadre de l'invention que la plus grande taille des nanoparticules est comprise dans la gamme allant de 2 nm à 1 micron, de préférence dans la gamme allant de 50 à 500 nm. Cette taille peut, par exemple, être déterminée par microscopie électronique à

transmission. Ces particules peuvent avoir une forme ovoïde, de bâtonnet ou être essentiellement sphérique, de sorte que leur plus grande taille correspond à leur diamètre.

Les particules selon l'invention comprennent un enrobage en polysiloxane. Les polysiloxanes ou silicones, sont des polymères formés d'une chaîne silicium-oxygène $\text{...-Si-O-Si-O-Si-O-...}$ et portant des groupes latéraux sur les atomes de silicium. Le type le plus courant est le polydiméthylsiloxane linéaire ou PDMS. Les chaînes polysiloxanes peuvent aussi être ramifiées ou constituer des réseaux tridimensionnels dans lesquels chaque unité constitutive est connectée à chacune des autres unités et aux limites de la phase macroscopique par plusieurs trajets à travers la macromolécule, le nombre de trajets augmentant avec le nombre moyen de liaisons concernées. Certains atomes de silicium, situés aux limites de la phase macroscopique, sont fonctionnalisés par un espaceur organique de manière à assurer la liaison par « click chemistry » avec les nanoparticules. Il est également possible qu'une partie des atomes de silicium soit porteuse de fonctions réactives ou de petites molécules organiques comme détaillé dans la suite de la description.

Selon un mode de réalisation particulier, au moins 1 % en masse, et de préférence plus de 10% en masse des nanoparticules est constitué de polysiloxane.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les nanoparticules liées aux fibres polysaccharidiques jouent le rôle de véhicule, voire de réservoir pour un agent actif. Dans ce cas, les nanoparticules comprennent, en leur sein au moins un agent actif : l'agent actif peut être localisé à l'intérieur de la nanoparticule et/ou en surface de cette dernière. Le fait d'utiliser des nanoparticules conformément à l'invention permet de disposer d'une grande quantité d'agent actif, notamment en comparaison aux fibres de l'art antérieur où l'agent actif était directement lié en surface. De façon avantageuse, l'agent actif représente entre 5 et 80% en masse, de préférence entre 20 et 50% en masse de la nanoparticule. De préférence, l'agent actif n'est pas présent en surface de la nanoparticule, mais incorporé

à l'intérieur de cette dernière. Dans ce cas, l'agent actif sera incorporé dans le cœur de la nanoparticule et nullement greffé en surface de l'enveloppe en polysiloxane.

Tout type d'agent actif, pourra être incorporé au sein des nanoparticules, et en particulier un ou plusieurs agents actifs présentant un intérêt dans le domaine des textiles, tels que des agents anti-bactériens, des agents ou molécules fluorescentes ou luminescentes, des agents anti-salissures ou anti-polluants, des agents magnétiques et des filtres optiques. A titre d'exemples d'agent anti-bactérien, on peut citer des composés à base d'argent, sous forme ionique ou métallique, l'oxyde de zinc, les antibiotiques. A titre d'exemples d'agent ou molécule fluorescente ou luminescente, on peut citer les dérivés de la fluorescéine et de la rhodamine et les terres rares. A titre d'exemple d'agents anti-polluant, on peut citer les nanoparticules d'or qui présentent un effet catalytique. En particulier, dans le cas où le cœur de la nanoparticule inclut une terre rare, lorsqu'une luminescence classique est recherchée, la nanoparticule peut comporter un lanthanide de type Eu, Tb, Er, Nd, Yb, Tm; lorsqu'une luminescence dans l'infra rouge est recherchée, la nanoparticule peut comporter un lanthanide de type Nd ou Yb ; lorsqu'une luminescence antistokes est recherchée, la nanoparticule peut comporter un lanthanide de type Er. A titre d'agent magnétique, on peut citer Co, l'oxyde de gadolinium ou les ferrites. A titre d'exemples de filtre optique, on peut citer l'argent, l'or, le dioxyde de titane, le dioxyde de zinc, l'oxyde de cérium sous forme de nanoparticules submicroniques, notamment de taille 10 à 500 nm.

La nanoparticule pourra être constituée exclusivement de l'agent actif formant le cœur de la nanoparticule et de l'enrobage en polysiloxane. C'est notamment le cas quand l'agent actif est du dioxyde de titane ou de zinc, du cobalt ou encore un sesquioxyde de terre rare qui possède des propriétés luminescentes ou électro-magnétiques (dans le cas de Gd et Nd, notamment) intéressantes.

Les nanoparticules peuvent comporter un cœur constitué d'une nanoparticule de métal 0 ou d'oxyde métallique entouré d'une enveloppe

externe en polysiloxane. A titre d'exemple de métal 0, on peut citer l'argent, l'or, le cuivre, le nickel et le cobalt. A titre d'exemple d'oxyde métallique, on peut citer le dioxyde de titane, le dioxyde de zinc, les oxydes ou sesquioxydes de terre rare (notamment de Scandium, d'Yttrium ou d'un

5 élément de la série des lanthanides choisi parmi Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu). A titre d'exemple de telles nanoparticules, on peut citer des nanoparticules de dioxyde de titane enrobées de polysiloxane ou encore les nanoparticules de sesquioxyde de terre rare enrobées de polysiloxane dont la synthèse est décrite dans la demande de brevet WO

10 2005/088314. On pourra également se référer à Synthesis and properties of colloidal lanthanide-doped nanocrystals. M Haase, K, Riwotzki, H. Meyssamy, A. Kornowki, J. of Alloys and compounds. 2000,303,191, Synthesis and properties of europium-based phosphors on the nanometre scale: Eu_2O_3 ", $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ / R. Bazzi and al. J. Colloid and interface, Science,

15 2004,273,191 Organic-inorganic nanostructured colloids. E. Bourgeat-Lami, 2002,2,1, How gold particles suppress concentration quenching of fluorophores encapsulated in silica beads. M. Martini et al. J. Phys. Chem. C. 2009, 113,17669-16677 et Multifunctional nanoparticles: from the detection of biomolecules to the therapy. S. Roux et al. Int. J. Nanotechnol. 2010.

20 Dans certains cas, notamment lorsque l'agent actif est de nature organique ou est de l'or, intéressant pour son activité anti-polluante ou de l'argent intéressant pour son activité bactériostatique, notamment, ce dernier pourra également être, réparti dans une matrice constituant le cœur de la nanoparticule. Cette matrice sera notamment en oxyde métallique, par

25 exemple en silice. Il est également possible d'utiliser une nanoparticule constituée exclusivement d'un cœur en sesquioxyde de terre rare dopé avec une autre terre rare d'intérêt, enrobé d'une enveloppe en polysiloxane.

Les nanoparticules peuvent également ne contenir aucun agent actif, pas plus en surface qu'à l'intérieur. En effet, certaines nanoparticules, en tant

30 que telles, comme les nanoparticules de silice enrobées de polysiloxane, sont intéressantes pour conférer aux fibres de polysaccharide un toucher agréable.

Dans la plupart des cas, les nanoparticules présenteront en surface des fonctions résiduelles ayant servi à leur greffage par « click chemistry ». Il est également possible de « neutraliser » les fonctions résiduelles par une petite molécule. On peut utiliser un dérivé caractéristique facilement dosable par
5 UV (aromatique) ou IR (ester carboxylique tel que le propargylate de méthyle) permettant de quantifier le nombre de fonctions résiduelles. Dans la mesure où il s'agit de "neutraliser" les fonctions résiduelles, on pourra utiliser avec profit l'alcool propargylique de façon à augmenter l'hydrophilie du système. Il est également possible d'utiliser les fonctions résiduelles en
10 vue d'une fonctionnalisation ultérieure par une petite molécule apportant une autre fonction, afin d'obtenir des nanoparticules multifonctionnelles. Un dérivé fluorescent pourra par exemple servir de traceur des nanoparticules.

Il est également possible d'obtenir des fibres de polysaccharides multifonctionnelles, en greffant par click-chemistry des nanoparticules
15 différentes, apportant chacune une fonctionnalité. Il est également possible de greffer, simultanément sur les fibres de polysaccharides des nanoparticules comme précédemment décrites et des entités moléculaires apportant une autre fonctionnalisation. Cette dernière approche constitue une variante de l'approche précédente qui consistait à fonctionnaliser
20 ultérieurement les nanoparticules via les fonctions réactives résiduelles et peut se révéler intéressante dans la mesure où la fonctionnalité recherchée est plus difficilement accessible. Par exemple, dans le cadre du marquage de textiles bactériostatiques, on peut avoir recours à des nanoparticules contenant de l'argent, assurant les propriétés bactériostatiques, et à une
25 molécule fluorescente telle que l'azido coumarine décrite par Hafren dans *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 1362–1366.

Dans le cadre de l'invention, les fibres de polysaccharide sont, par exemple, composées d'un polysaccharide choisi parmi les celluloses et leurs dérivés et les amidons et leurs dérivés. On utilisera, en particulier, les fibres
30 cellulosiques naturelles : coton ou avantageusement, lin, chanvre, jute, ainsi que les fibres cellulosiques artificielles de cellulose régénérée : viscoses

(viscose standard, viscose Lenpur, viscose de bambou, modal, cupro, lyocell), de même que les fibres d'acétate de cellulose.

La quantité de nanoparticules greffées en surface des fibres est très variable et dépendra, notamment, de l'application visée et, si un agent actif
5 est présent, de la quantité d'agent actif que contiendra chaque nanoparticule. Etant donnée la teneur importante potentielle de principe actif contenu dans les nanoparticules, une faible quantité de nanoparticules greffées pourra amener, dans certains cas, des propriétés intéressantes. Il n'est donc pas nécessaire d'envisager des degrés de substitution élevés.

10 Le degré de substitution (DS) peut être défini comme le nombre de fonctions alcool modifiées par unité anhydroglucose du polysaccharide. Le DS théorique maximal est de 3. Par exemple, des fibres ayant un DS de 1, sur lesquelles ont été greffées des nanoparticules contenant de l'argent, présentent des propriétés bactériostatiques notables.

15 Les fibres de polysaccharide pourront se présenter sous une forme individuelle ou sous la forme d'un tissu ou non-tissé pour les applications textiles et biomédicales notamment.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation de fibres de polysaccharide selon l'une des revendications
20 précédentes dans lequel on fait réagir, selon un mécanisme de cycloaddition :

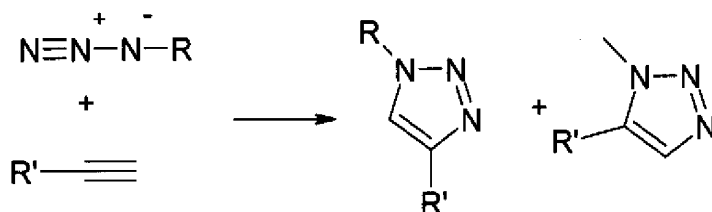
- soit des fibres de polysaccharide porteuses de fonctions réactives $-C\equiv X$ avec $X = N$ ou CH avec des nanoparticules porteuses de fonctions réactives $-N_3$,

25 - soit des fibres de polysaccharide porteuses de fonctions réactives $-N_3$ avec des nanoparticules porteuses de fonctions réactives $-C\equiv X$ avec $X = N$ ou CH ,

de manière à obtenir par « click chemistry » une liaison covalente entre les fibres de polysaccharide et les nanoparticules.

30 Un tel procédé présente de nombreux avantages, du fait, notamment de sa simplicité, de son respect de l'environnement et de son faible coût.

Le mécanisme de liaison chimique dénommé "click chemistry" (ou chimie click) ou réaction de Huisgen a été décrit pour la première fois par Huisgen et Szeimies dans Chem. Ber. 1967, 100, 2494 et Ber. 1965, 98, 4014. Ces publications décrivent une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire
 5 d'un dérivé azido sur un dérivé alcyne à haute température, selon le schéma ci-dessous :



L'apport de la catalyse par le cuivre (I) pour contrôler la régiosélectivité de la cycloaddition entre un dérivé alcyne et un dérivé azoture a été
 10 clairement établi par Sharpless (H. Kolb, M. Finn, K. Sharpless. Angew. Chem. Int. Ed. (2001), 40, 2004) et sera avantageusement utilisée dans le cadre de l'invention.

L'utilisation de la « click-chemistry » pour lier des molécules à des entités polysaccharidiques a déjà été décrite dans la littérature. On peut
 15 notamment citer WO 2009/063082 qui décrit des composés hybrides comportant une partie polysaccharide sur laquelle est lié par « click chemistry » un polymère du type polyoxyalkylène.

Dans le cadre de l'invention, on utilise des fibres de polysaccharide porteuses de fonctions réactives $-\text{N}_3$ ou $-\text{C}\equiv\text{X}$ avec $\text{X} = \text{N}$ ou CH . Pour cela,
 20 au moins une partie des unités saccharidiques constitutives du polysaccharide ont au moins une partie de leurs fonctions hydroxyles qui est substituée par une telle fonction réactive. Cette fonctionnalisation peut avoir lieu au niveau de n'importe quel carbone des entités saccharidiques, anomères ou non. De façon avantageuse, le procédé selon l'invention ne
 25 nécessite pas de protection des groupements sensibles portés par les fonctions alcool situées sur les carbones saccharidiques quels qu'ils soient.

La préparation de fibres de polysaccharide porteuses de fonctions réactives $-\text{C}\equiv\text{X}$ avec $\text{X} = \text{N}$ ou CH pourra être effectuée comme décrit dans la demande de brevet WO2009/063082 à laquelle on pourra se référer pour

plus de détails. La fonctionnalisation des groupes hydroxy des polysaccharides par des fonctions réactives $-C\equiv X$ avec $X = N$ ou CH peut être effectuée soit directement, soit par l'intermédiaire d'un lien L_1 divalent, jouant le rôle de bras espaceur, du type alkylène notamment $(-CH_2)_n-$ ou oxyalkylène, notamment $-(CH_2CH_2-O)_n-$ avec n qui est un entier pouvant prendre les valeurs de 1 à 12. Les fibres de polysaccharide porteuses de fonctions réactives $-C\equiv X$ avec $X = N$ ou CH sont, par exemple, obtenues en faisant réagir un précurseur alcényle comportant au moins un groupe halogéno (par exemple bromo) tel que le bromure de propargyle avec au moins une fonction OH du polysaccharide. Dans le cas où la substitution s'opère sur le carbone anomère du polysaccharide, on fait réagir, par exemple, un précurseur alcényle comportant au moins un groupe aminé (par exemple terminal) avec le carbone anomère du polysaccharide.

La préparation de fibres de polysaccharide porteuses de fonctions réactives $-N_3$ pourra être effectuée comme décrit dans la demande de brevet WO2009/063082 à laquelle on pourra se référer pour plus de détails. La fonctionnalisation des groupes hydroxy des polysaccharides par des fonctions réactives $-N_3$ peut être effectuée soit directement, soit par l'intermédiaire d'un lien L_2 divalent, jouant le rôle de bras espaceur, du type alkylène notamment $(-CH_2)_m-$ ou oxyalkylène, notamment $-(CH_2CH_2-O)_m-$ avec m qui est un entier pouvant prendre les valeurs de 1 à 12. Les fibres de polysaccharide porteuses de fonctions réactives $-N_3$ sont, par exemple, obtenues en faisant réagir un précurseur bromé ou tosylate par exemple CBr_4 , chlorure de mésityle ou chlorure de paratoluène-sulfonyl avec les OH primaires du polysaccharide. Les méthodes décrites dans Macromol rapid Commun. 2006 27, p 208-213 (Tosylation puis substitution par NaN_3) et Journal of the American Chemical Society, v 129, n 13, Apr 4, 2007, p 3979-3988 (bromation puis substitution par NaN_3) pourront également être mises en œuvre.

Les nanoparticules porteuses de fonctions réactives $-N_3$ ou $-C\equiv X$ avec $X = N$ ou CH , utilisées pour réaliser la réaction de « click chemistry » sont nouvelles et font partie intégrante de l'invention. Aussi, la présente invention

a également pour objet des nanoparticules comportant une enveloppe externe en polysiloxane porteuse de fonctions réactives $-N_3$ ou $-C\equiv X$ avec $X = N$ ou CH . L'enveloppe en polysiloxane permet la fonctionnalisation des nanoparticules avec les fonctions réactives nécessaires à leur fixation ultérieure par « click chemistry » sur les fibres de polysaccharides. En particulier, les fonctions réactives $-N_3$ ou $-C\equiv X$ avec $X = N$ ou CH sont liées directement ou, indirectement par l'intermédiaire d'un bras espaceur, à un atome de silicium. De façon avantageuse, le nombre de fonctions réactives représente 0,01 à 10% du nombre d'atomes de silicium présents dans l'enveloppe en polysiloxane.

Leur préparation est réalisée selon des méthodes proches de celles précédemment décrites pour la préparation des fibres polysaccharidiques porteuses de fonction réactive. Dans le cas de nanoparticules porteuses de fonctions réactives $-N_3$, les méthodes décrites dans Macromol Rapid Commun. 2006 27, p 208-213 (Tosylation puis substitution par NaN_3) et Journal of the American Chemical Society, v 129, n 13, Apr 4, 2007, p 3979-3988 (bromation puis substitution par NaN_3) seront, par exemple, utilisées. Une couche de polysiloxane porteuse de fonction réactives $-NH_2$ est tout d'abord réalisée, par exemple par réaction de (TEOS) et (APTES). Ces fonctions réactives $-NH_2$ sont alors transformées en bromure, qui conduit à une fonction azido par réaction avec NaN_3 .

Dans le cas de nanoparticules porteuses de fonctions réactives $-C\equiv X$ avec $X = N$ ou CH , la couche de polysiloxane porteuse des fonctions réactives pourra être obtenue en partant des mêmes nanoparticules porteuses de fonction NH_2 , puis amidification avec l'acide undécynoïque ou le chloroformiate de propargyle. Il est aussi possible d'envisager le couplage avec l'undécanol via l'anhydride succinique ou encore d'envisager l'utilisation directe de triéthoxysilane précurseurs porteurs de la fonction alcyne.

La réaction de « click chemistry » entre les nanoparticules ainsi fonctionnalisées et les fibres fonctionnalisées avec une fonction, dite complémentaire, met en œuvre une réaction de cycloaddition qui est réalisée en présence d'un catalyseur de Cuivre I, de préférence dans un milieu aqueux, hydroorganique ou organique, conformément aux conditions

classiques de mise en œuvre d'une réaction de « click chemistry ». De préférence, une telle réaction est réalisée, en présence d'au moins un catalyseur métallique sous forme ionisé, de préférence Cu^{2+} , en présence d'au moins un agent réducteur du Cu^{2+} en Cu^+ , *in situ*. A titre d'exemples de
 5 tels agents réducteurs, on peut citer l'ascorbate, les quinones, les hydroquinones, la vitamine K1, la glutathione, la cystéine, les ions Fe^{2+} ou Co^{2+} , les métaux Cu, Al, Be, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, et Zn. Un catalyseur, du type sulfate de cuivre, comprenant préférentiellement au moins un activateur comportant par exemple au moins un sel d'acide(s) organique(s) (idéalement
 10 l'acide ascorbique) et au moins un métal alcalin (idéalement Na), tel que CuSO_4 /Ascorbate de sodium est, par exemple, tout à fait adapté.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre dans des conditions douces. La réaction de « click chemistry » est, de préférence, réalisée à une température de 20 à 100°C, de préférence de 50 à 80°C,
 15 pendant 0,1 à 20 heures, de préférence pendant 0,5 heure à 15 heures, et plus préférentiellement encore pendant 1 à 8 heures. Le chauffage du mélange réactionnel peut être réalisé par tout moyen approprié. L'irradiation micro-ondes peut constituer une modalité de chauffage intéressante. La réaction de « click chemistry » peut être réalisée dans un milieu aqueux,
 20 hydroorganique, notamment hydroalcoolique ou organique comprenant de préférence au moins un solvant choisi parmi :

- les solvants polaires aprotiques, de préférence le DiMéthylSulfOxyde (DMSO), le DiMéthylFormamide (DMF), le DiMéthylAcétamide (DMAc), le tétrahydrofurane (THF), l'acétone, le méthyléthylcétone, le butanone ;
- 25 - les solvants polaires protiques, de préférence le méthanol, l'alcool isopropylique (IPA), le t-butanol (t-BuOH),
- les solvants apolaires, de préférence le toluène, l'hexane, le xylène,
- l'eau,
- et leurs mélanges.

30 De préférence, le solvant ou mélange de solvants utilisé sera choisi pour son aptitude à disperser les nanoparticules mises en réaction et/ou gonfler les fibres mises en réaction conformément aux conditions classiques de mise en œuvre d'une réaction de « click chemistry ».

Le procédé étant réalisé en phase hétérogène, au final, la récupération des fibres fonctionnalisées est aisée et s'effectue par simple séparation, notamment par filtration, suivie éventuellement d'une évaporation finale du solvant résiduel, pour sécher les fibres, si nécessaire. Le catalyseur au cuivre peut également être facilement éliminé par lavage.

Les fibres de polysaccharide à la surface des quelles sont greffées, de façon covalente par « click chemistry », des nanoparticules, sont particulièrement stables en milieu aqueux à un pH entre 6 et 10. En fonction des nanoparticules greffées, et de l'éventuelle présence de principe actif contenu dans ces nanoparticules, elles peuvent présenter des propriétés recherchées dans diverses applications textile, comme un toucher ou une apparence agréable, des propriétés optiques, telles qu'une coloration, une fluorescence ou une aptitude à protéger des UV, des propriétés électromagnétiques, des propriétés codantes, des propriétés de vectorisation d'agents bactériostatiques ou d'autres molécules actives, ou de toutes autres propriétés qu'il pourrait être intéressant d'amener sur des fibres de polysaccharides, notamment sur un tissu de telles fibres.

Les exemples ci-après permettent d'illustrer l'invention mais n'ont aucun caractère limitatif.

Exemples

A) Fonctionnalisation du coton :

Le coton utilisé est du coton hydrophile commercial standard, il est lavé avec de l'eau et un mélange eau/isopropanol 50/50 en volume avant réaction. Une fois séché à l'air libre, 250 mg de Coton (équivalent OH: 1,852 moles de OH pour 100g) sont dispersés dans 20 mL d'isopropanol (i-PrOH). Après 10 minutes sous agitation, on verse au goutte-à-goutte 5 ml d'une solution aqueuse de soude à 6,5 % en soude (0,325 g NaOH). Le tout est laissé ainsi pendant une heure, à température ambiante. On verse ensuite au goutte-à-goutte 1 mL de bromure de propargyle. La réaction a lieu pendant 24 h à 60°C.

Une fois la réaction terminée, le milieu est neutralisé avec une solution aqueuse à 0,05% d'acide acétique ($\text{pH}=7$) et le coton greffé est filtré sur fritté n°3. Différents lavages sont ensuite effectués avec un mélange i-PrOH:H₂O=50:50 et ensuite avec de l'eau distillée. Le produit final est mis à sécher à l'étuve à 60°C.

Le coton fonctionnalisé avec des fonctions $-\text{C}\equiv\text{CH}$ est caractérisé par InfraRouge : vibration des groupes $-\text{CCH}$ à 2119 cm^{-1} et à 604 cm^{-1}

B1) Préparation de nanoparticules aminées intégrant dans leur cœur un agent fluorescent FITC (nommées FITC@SiO_x-NH₂)

Une solution d'agent fluorescent est préparée par dissolution directe de FITC (isothiocyanate de fluorescéine) dans de l'APTES (aminopropyltriéthoxysilane) sous agitation à température ambiante de manière à avoir une proportion molaire APTES /FITC = 20.

Une microémulsion quaternaire eau dans huile est préparée par mélange de :

- 2,27 mm de Triton X-100 (surfactant),
- de 2,31 ml de n-hexanol (cosurfactant)
- de 9,61 ml de cyclohexane (huile)
- et de 0,61 ml d'eau à pH 5,5.

Après 5 mn, 0,040 ml de la solution contenant l'agent fluorescent précédemment obtenu est ajouté à la microémulsion. Ensuite, 0,020 ml d'APTES et 0,289 ml de TEOS (tetraéthoxysilane) sont ajoutés. Après 30 mn, la réaction de polymérisation de la silice est achevée par addition de 0,173 ml de NH₄OH et le mélange réactionnel est agité pendant 24 h. Une fonctionnalisation de surface est obtenue par addition de 0,200 ml de TEOS et après 30 mn de 0,100 ml d'APTES. La microémulsion est brisée par addition d'éthanol, suivie par un mélange au vortex et une centrifugation effectuée à plusieurs reprises.

La taille moyenne mesurée par diffusion dynamique de la lumière (appareil Zetasizer de Malvern) des nanoparticules FITC@SiO_x-NH₂ obtenues est de 80 nm.

B2) Préparation de nanoparticules aminées intégrant dans leur cœur de l'argent (nommées Ag@SiOx – NH₂)

Une Microémulsion quaternaire w/o est préparée par mélange de 2,10
 5 ml de Triton X-100 (tensioactif), 2,14 ml de n-hexanol (co-tensioactif), 8,91 ml de cyclohexane (huile). La phase aqueuse est constituée d'un mélange de 0,595 ml de 16,7 mM AgNO₃, 0,595 ml de 32,8 mM de 2-mercaptoéthanesulfonate de sodium (MES) et 0,198 ml de 412 mM NaBH₄ afin de synthétiser les nanoparticules d'argent. Après 5 min, est ajouté 0,020
 10 ml d'APTES et 0,289 ml de TEOS. Après 30 min, la réaction de polymérisation de la silice est complétée par l'ajout 0,173 ml de NH₄OH et le mélange réactionnel est agité pendant 24 h. Depuis la stabilité colloïdale, une protection (« Shell ») est synthétisée en ajoutant 3 ml de TEOS et après 30 min, 0,6 ml d'APTES. La microémulsion est brisée par l'ajout d'éthanol à la
 15 microémulsion, suivie au vortex et centrifugée à plusieurs reprises.

La taille moyenne mesurée par diffusion dynamique de la lumière (appareil Zetasizer de Malvern) des nanoparticules Ag@SiOx – NH₂ est de 50 nm.

20 C) Fonctionnalisation des nanoparticules :

Les nanoparticules (env 60 mg) préparées au paragraphe B1) ou B2) portant des fonctions amines sont suspendues dans le dichlorométhane. Ensuite, 10 µl de triéthylamine et 40 µl de chlorure de l'acide 2-bromopropionique sont additionnés. Le mélange réactionnel est agité à
 25 température ambiante, pendant 12 heures, puis les nanoparticules sont précipitées dans l'éthanol. Elles sont récupérées par centrifugation à 10000 t/min, pendant 15 à 20 minutes. Plusieurs cycles de lavages sont, ensuite, effectués pour éliminer les réactifs en excès et les sous produits. Les nanoparticules sont gardées sous forme précipitée, mais humide, pour
 30 faciliter la redispersion.

Ensuite, 25 mg de nanoparticules bromées sont dispersées dans 2 ml de DMF et une pointe de spatule de NaN₃ (environ 20 mg) est ajoutée. Le

mélange réactionnel est agité à 80°C pendant 24h. Les nanoparticules obtenues sont purifiées, par un lavage avec une solution NaHCO_3 à 0,05% (pH 8), suivi de 3 lavages à l'eau. Entre chaque lavage, les nanoparticules sont récupérées par centrifugation à 10000 tours/min pendant 20 minutes.

5 Les nanoparticules obtenues sont ensuite redispersées, au vortex, dans 2ml de DMF. Après le dernier lavage, les nanoparticules sont dispersées dans 1 ml de DMF, transférées dans un épandorf, puis précipitées à 10000 tours/min pendant 20 minutes. Environ 20 mg de nanoparticules porteuses de fonctions N_3 sont récupérées.

10 Les nanoparticules FITC@SiOx bromées présentent les pics caractéristiques IR du groupe amide -NH-CO- à 1656 cm^{-1} et du groupement bromé à 564 cm^{-1} . Le spectre des particules à fonctions azoture présente les pics caractéristiques de groupes amides par -NH-CO- le pic à 1656 cm^{-1} et par -NH-CO- le pic à 1571 cm^{-1} ; et de groupe azoture -N_3 le
15 pic à 2036 cm^{-1} .

De même, les nanoparticules azotures Ag@SiOx-N_3 , présentent les pics caractéristiques des groupe amide: à 1656 cm^{-1} et à 1536 cm^{-1} ainsi que le signal des groupes azoture -N_3 à 2046 cm^{-1} .

20 D1) Réaction de click chemistry en milieu organique

24 mg de coton fonctionnalisé obtenu au paragraphe A est mis en suspension dans 5 ml de DMSO à 80°C. Le mélange réactionnel est agité pendant 30 minutes avant d'ajouter 8mg de CuI et les nanoparticules obtenues au paragraphe C) (environ 20 mg) suspendues dans 0,5 ml de
25 DMSO. Le montage contenant le mélange réactionnel est ensuite recouvert d'un papier d'aluminium pour protéger l'azoture de la lumière et l'agitation est maintenue à 80°C pendant 24h.

Après 24h, après arrêt du chauffage, on laisse le mélange réactionnel revenir à température ambiante. Ensuite, le coton et le mélange réactionnel
30 sont versés dans 40 ml d'éthanol. L'agitation magnétique est maintenue pendant 15 minutes puis le tout est filtré sur fritté. Deux autres lavages à

l'éthanol, puis un lavage au dichlorométhane et enfin un lavage à l'eau sont effectués. Le produit obtenu est, ensuite, mis à sécher à l'étuve à 65 °C.

La **Figure unique** représente une photographie en microscopie électronique à balayage de fibres fonctionnalisées en milieu organique avec
5 des nanoparticules azotures Ag@SiOx-N₃.

D2) Réaction de click chemistry en milieu hydroalcoolique

Le greffage s'effectue dans un récipient de verre, sous atmosphère d'argon. Dans 20 mL d'un mélange eau-IprOH (1/1), on disperse 105 mg de
10 coton propargyle. Après 30 minutes sous argon, on ajoute 42,5 mg (0,17 millimole) de CuSO₄, 5 H₂O puis après 15 minutes, on ajoute 190 mg (1,08 mmol) d'acide ascorbique et 0,043 g (1,08 mmol) NaOH. Enfin, après 30 nouvelles minutes, on ajoute les particules de silice porteuses de fonctions azotures (le montage est recouvert d'un papier d'aluminium pour protéger
15 l'azoture de la lumière).

Après 24 heures, le milieu refroidi est neutralisé avec une solution à aqueuse 0,05% de hydroxyde de sodium (de pH=4 à pH=7) et le coton greffé est filtré sur fritté n°3. Différents lavages sont ensuite effectués avec un mélange iPOH : H₂O=50:50 et ensuite avec de l'eau distillé. Le produit
20 final est mis à sécher dans l'étuve à 60°C.

Le spectre IR confirme la réalisation de greffage sur le coton par la diminution du pic correspondant au groupe alcyne (2119 cm⁻¹), la présence des pics correspondants aux groupes amides (1718 cm⁻¹) et -O-Si-O- (1085 cm⁻¹) des nanoparticules de silice fonctionnalisées avec des groupes azotures
25 et la présence des pics correspondants aux groupes -C=C- conjugués (1540 cm⁻¹) et déformation hors plan -C=CH- (805 cm⁻¹) des cycles triazoles.

E) Activité bactériostatique

L'activité bactériostatique des fibres greffées avec des nanoparticules
30 Ag@SiOx conformes à l'invention a été testée selon une méthode quantitative de comptage dérivée de la Norme ISO 22196 : 2007 (inoculum préparé en milieu non nutritif)

1 - Principe

Le principe est le dépôt d'une suspension de bactéries, de concentration connue, sur un morceau de l'échantillon à analyser. Elle est laissée en contact pendant un temps préalablement établi (24 heures).

- 5 Après 24 heures, l'échantillon est rincé avec un milieu diluant, les bactéries viables sont ainsi récupérées puis dénombrées : de cette façon, l'activité anti-bactérienne de l'échantillon est calculée.

2 - Mode opératoire

- 10 Souche bactérienne utilisée : *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 P (gram+)

L'échantillon de coton à tester est placé au fond d'un flacon stérile.

Un volume connu (0,1 ml) d'inoculum (suspension de bactéries de concentration connue) est prélevé à la pipette puis déposé sur l'échantillon.

- 15 L'inoculum est réalisé en milieu non nutritif pour la norme ISO 22196:2007

Une pastille en film de polyéthylène est ensuite posée sur l'échantillon inoculé pour qu'il y ait un bon étalement et un bon contact de l'inoculum avec l'échantillon testé, et également pour éviter l'évaporation de l'eau.

- 20 Le flacon contenant l'échantillon inoculé est ensuite placé dans une enceinte d'incubation régulée :

- * Température d'incubation : $30^{\circ}\text{C} \pm 1$

- * Humidité relative : 90%

- * Durée de contact des bactéries sur l'échantillon: 24 Heures

- 25 A l'expiration du temps de contact, 20 ml de milieu diluant sont versés dans le flacon, puis une forte agitation est exercée afin de décrocher les bactéries présentes sur l'échantillon.

On effectue ensuite le dénombrement des bactéries viables par la méthode des dilutions successives.

- 30 Les boîtes de Pétri sont placées dans une enceinte d'incubation (Température d'incubation : $30^{\circ}\text{C} \pm 1$).

La lecture des résultats est réalisée après 48 heures d'incubation au minimum.

3 – Expression des Résultats

Avec la norme ISO 22196:2007, l'Inoculum utilisé est développé dans un milieu non nutritif, ce qui empêche toute croissance de la population bactérienne

- 5 Dans ces conditions, on mesure la régression logarithmique de la population bactérienne survivante

$$R = \text{Log } U_T - \text{Log } A_T$$

R : activité anti-bactérienne (valeur exprimée sur une échelle de 0 à 5)

U_T : nombre de bactéries viables par cm^3 pour l'inoculum témoin après

- 10 24 heures

A_T : nombre de bactéries viables par cm^3 pour l'échantillon testé après

24 heures

Cette méthode d'essai permet de définir l'activité anti-bactérienne d'un matériau, par une valeur R de 0 à 5.

- 15 0 signifie aucune activité

5 signifie une activité maximum (correspond à un effet biocide)

Echantillon de coton fonctionnalisé en milieu hydroalcoolique, et relavé avec une solution basique d'hydroxyde de sodium

Bactéries utilisées : *Staphylococcus aureus* (gram+)

- 20 Inoculum : $4 \cdot 10^6$ UFC/ml

(après 24H de contact avec les bactéries) : $< 2 \cdot 10^3$ UFC

Soit $R \geq 3,3$ (ce qui correspond au moins à un effet bactériostatique)

Echantillon de coton fonctionnalisé en milieu organique, et relavé avec une solution hydroalcoolique : Bactéries utilisées : *Staphylococcus aureus*

- 25 (gram+)

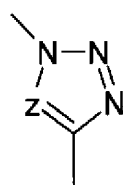
Inoculum : $3,4 \cdot 10^7$ UFC/ml

Après 24 h de contact : $R = 3,4$

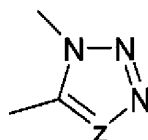
REVENDEICATIONS

1 - Fibres de polysaccharide, éventuellement sous la forme d'un textile ou d'un non-tissé, à la surface des quelles sont greffés de façon covalente par « click chemistry », des nanoparticules comportant une enveloppe externe en polysiloxane.

2 - Fibres de polysaccharide selon la revendication 1 caractérisées en ce que la liaison entre les fibres et les nanoparticules est réalisée grâce à une rotule de liaison comportant un groupe triazole ou tetrazole, notamment de formule (A) ou (B) suivante :



(A)



(B)

dans laquelle Z représente N ou CH, ladite rotule étant greffée, éventuellement *via* un bras espaceur, sur un atome de silicium de l'enveloppe en polysiloxane.

3 - Fibres de polysaccharide selon la revendication 1 ou 2 caractérisées en ce qu'au moins 1 % en masse, et de préférence plus de 10% en masse des nanoparticules sont constitués de polysiloxane.

4 - Fibres de polysaccharide selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que les nanoparticules comprennent, en leur sein, au moins un agent actif.

5 - Fibres de polysaccharide selon la revendication 4 caractérisées en ce que l'agent actif est choisi parmi les agents anti-bactériens, les agents ou molécules fluorescentes ou luminescentes, les agents anti-salissures ou anti-polluants, les agents magnétiques et les filtres optiques.

6 - Fibres de polysaccharide selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que les nanoparticules comportent un cœur constitué d'une nanoparticule de métal 0 ou d'oxyde métallique entouré d'une enveloppe externe en polysiloxane.

7 - Fibres de polysaccharide selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que les nanoparticules sont des nanoparticules de dioxyde de titane enrobées de polysiloxane.

5 **8** - Fibres de polysaccharide selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que les nanoparticules sont constituées d'un cœur en silice, dans laquelle est réparti un agent actif, et d'un enrobage en polysiloxane.

10 **9** - Fibres de polysaccharide selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que les nanoparticules présentent une taille comprise dans la gamme allant de 2 nm à 1 micron, de préférence dans la gamme allant de 50 à 500 nm.

15 **10** - Fibres de polysaccharide selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que les fibres de polysaccharide sont composées d'un polysaccharide choisi parmi les celluloses et leurs dérivés et les amidons et leurs dérivés.

11 - Procédé de préparation de fibres de polysaccharide selon l'une des revendications précédentes dans lequel on fait réagir, selon un mécanisme de cycloaddition :

20 - soit des fibres de polysaccharide porteuses de fonctions réactives $-C\equiv X$ avec $X = N$ ou CH avec des nanoparticules porteuses de fonctions réactives $-N_3$,

25 - soit des fibres de polysaccharide porteuses de fonctions réactives $-N_3$ avec des nanoparticules porteuses de fonctions réactives $-C\equiv X$ avec $X = N$ ou CH , de manière à obtenir par « click chemistry » une liaison covalente entre les fibres de polysaccharide et les nanoparticules.

12 - Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que la réaction de cycloaddition est menée en milieu hydroalcoolique.

13 - Nanoparticules comportant une enveloppe externe en polysiloxane porteuses de fonctions réactives $-N_3$ ou $-C\equiv X$ avec $X = N$ ou CH .

30 **14** - Nanoparticules selon la revendication 13 caractérisées en ce qu'elles comprennent, en leur sein, au moins un agent actif.

15 - Nanoparticules selon la revendication 14 caractérisées en ce que l'agent actif est choisi parmi les agents anti-bactériens, les agents ou molécules fluorescentes ou luminescentes, les agents anti-salissures ou anti-polluants, les agents magnétiques et les filtres optiques.

5 **16** - Nanoparticules selon la revendication 13, 14 ou 15 caractérisées en ce qu'elles comportent un cœur constitué d'une nanoparticule de métal 0 ou d'oxyde métallique entouré d'une enveloppe externe en polysiloxane.

10 **17** - Nanoparticules selon la revendication 13, 14 ou 15 caractérisées en ce qu'elles comportent un cœur constitué de silice dans laquelle est réparti un agent actif, entouré d'une enveloppe externe en polysiloxane.

18 - Nanoparticules selon la revendication 13 caractérisées en ce qu'elles correspondent à des nanoparticules de dioxyde de titane enrobées de polysiloxane.

15 **19** - Nanoparticules selon l'une des revendications 13 à 18 caractérisées en ce que les fonctions réactives $-N_3$ ou $-C\equiv X$ avec $X = N$ ou CH sont liées directement ou, indirectement par l'intermédiaire d'un bras espaceur, à un atome de silicium.

20 **20** - Nanoparticules selon l'une des revendications 13 à 19 caractérisées en ce que le nombre de fonctions réactives représente de 0,01 à 10% du nombre d'atomes de silicium présents dans l'enveloppe en polysiloxane.

1/1

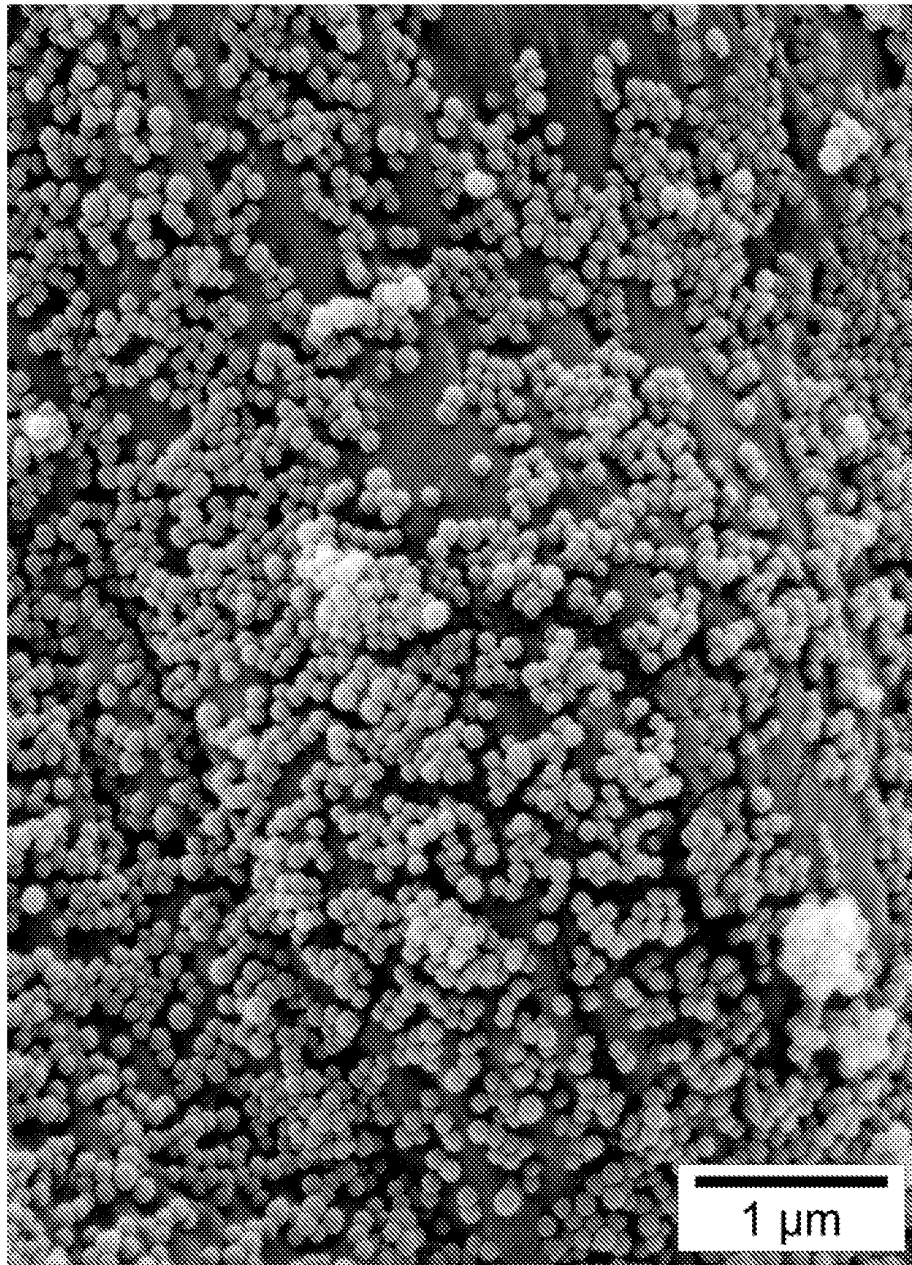


FIGURE UNIQUE



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 736881
FR 1053849

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 2003/013369 A1 (SOANE DAVID S [US] ET AL SOANE DAVID S [US] ET AL) 16 janvier 2003 (2003-01-16)	1,4-7,9, 10	D06M23/12 D06M11/83 D06M13/152
Y	* page 1, alinéa 5 - alinéa 6 * * page 1, alinéa 10 - page 2, alinéa 11 * * page 3, alinéa 74 - alinéa 76 * * page 9, alinéa 120 - page 10, alinéa 14; exemples III-1 * * page 11, ligne 155 - ligne 156 *	2,3,8, 11-20	D06M16/00 D06M101/04 B82B3/00
Y	----- RINGOT C ET AL: "Porphyrin-grafted cellulose fabric: New photobactericidal material obtained by 'Click-Chemistry' reaction", MATERIALS LETTERS, NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 63, no. 21, 31 août 2009 (2009-08-31) , pages 1889-1891, XP026250828, ISSN: 0167-577X, DOI: DOI:10.1016/J.MATLET.2009.06.009 [extrait le 2009-06-10] * le document en entier *	2,3,8, 11-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
E	----- WO 2010/118343 A1 (RENSSELAER POLYTECH INST [US]; SCHADLER LINDA S [US]; BENICEWICZ BRIAN) 14 octobre 2010 (2010-10-14) * page 17, alinéa 51 - page 19, alinéa 55; exemple 2 * ----- -/--	13,16,19	D06M B82B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 mars 2011		Menard, Claire	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 736881
FR 1053849

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		
A	YU LI ET AL: "Functionalization of silica nanoparticles via the combination of surface-initiated RAFT polymerization and click reactions", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 41, no. 21, 11 novembre 2008 (2008-11-11), pages 7986-7992, XP001517653, ISSN: 0024-9297, DOI: DOI:10.1021/MA801551Z * le document en entier * -----	13-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 mars 2011		Menard, Claire	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1053849 FA 736881**

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 **01-03-2011**

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 2003013369 A1	16-01-2003	AUCUN	
-----	-----	-----	-----
WO 2010118343 A1	14-10-2010	US 2010261808 A1	14-10-2010
-----	-----	-----	-----