

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
24 août 2017 (24.08.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2017/140990 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C09D 5/02 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)  
C09D 7/12 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2017/050359

(22) Date de dépôt international :  
17 février 2017 (17.02.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1651292 17 février 2016 (17.02.2016) FR

(71) Déposant : RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 25 rue de  
Clichy, 75009 Paris (FR).

(72) Inventeurs : AURISSERGUES, Franck; 4 résidence Bre-  
tagne, 17 boulevard du Général Leclerc, 95100 ARGEN-  
TEUIL (FR). DE KERGOMMEAUX, Antoine; 4, pas-  
sage Alixia, 92340 BOURG-LA-REINE (FR).

(74) Mandataire : SENNINGER, Thierry; 40, rue de la Haie-  
Coq, 93306 AUBERVILLIERS CEDEX (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,  
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : WATER-BASED PAINT COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION DE PEINTURE FORMULÉE EN PHASE ACQUEUSE

(57) Abstract : The invention relates to a water-based paint composition comprising cerium oxide particles optionally functionalized with polyacrylic acid (PAA). The invention also relates to a substrate to which a coating obtained from the paint composition is applied as well as to said coating.

(57) Abrégé : La présente invention est relative à une composition de peinture formulée en phase aqueuse comprenant des particules d'oxyde de cérium éventuellement fonctionnalisées par de l'acide polyacrylique (PAA). Elle est relative aussi à un support sur lequel est déposé un revêtement obtenu à partir de la composition de peinture ainsi qu'au revêtement en lui-même.



WO 2017/140990 A1

## COMPOSITION DE PEINTURE FORMULEE EN PHASE ACQUEUSE

La présente invention est relative à une composition de peinture formulée en phase aqueuse comprenant des particules d'oxyde de cérium éventuellement fonctionnalisées par de l'acide polyacrylique (PAA). Elle est relative aussi à un support sur lequel est déposé un revêtement obtenu à partir de la composition de peinture ainsi qu'au revêtement en lui-même.

**Le problème technique**

- 10 La législation sur les composés organiques volatils (COV) évolue et contraint à réduire leur proportion dans les peintures. Des solutions sont donc recherchées pour remplacer les peintures en phase organique par des peintures en phase aqueuse (aussi appelées peintures à l'eau).
- 15 Pour certaines applications, la peinture est utilisée pour former un revêtement protecteur (appelée aussi "clear coat"), qui a pour fonction de protéger le support sur lequel il est appliqué contre les rayonnements UV et/ou contre les agressions mécaniques, par exemple les rayures.
- 20 La Demanderesse a mis au point une suspension aqueuse de particules d'oxyde de cérium dispersibles dans une peinture aqueuse permettant de former un tel revêtement protégeant efficacement le support sur lequel elle est appliquée. Les particules d'oxyde de cérium présentent des caractéristiques de taille telles que la peinture aqueuse protège efficacement le support sans affecter la transparence ni la couleur du
- 25 revêtement.

**Brève description de l'invention**

- L'invention est relative à une composition de peinture formulée en phase aqueuse comprenant des particules monocristallines d'oxyde de cérium éventuellement fonctionnalisées par de l'acide polyacrylique (PAA) comprenant de 15 à 60, de
- 30 préférence de 20 à 30, motifs acide acrylique polymérisés, la valeur moyenne de la taille des particules déterminée par la technique de diffraction des rayons X ( $d_{DRX}$ ) étant comprise entre 8 et 20 nm, plus particulièrement entre 10 et 20 nm, encore plus particulièrement entre 10 et 15 nm.

- 35 Les particules d'oxyde de cérium sont susceptibles d'être obtenues par le procédé comprenant les étapes suivantes :

- (a) on met en contact une solution d'un sel de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  qui comprend en outre du  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , avec une base, ce par quoi on obtient un précipité;
- (b) on chauffe le milieu obtenu à l'étape précédente sous atmosphère inerte à une température comprise entre 60 et 95 °C, au moins une des étapes (a) ou (b) étant conduite en présence d'ions nitrates;
- (c) on effectue successivement mais dans un ordre quelconque une acidification et un lavage du milieu ainsi obtenu.

L'invention est aussi relative à support sur lequel est déposé un revêtement obtenu à partir de la composition de peinture ainsi qu'au revêtement ainsi obtenu.

### **Figures**

**Fig. 1/4** représente des clichés MET de particules d'oxyde de cérium non-fonctionnalisés selon l'invention. On distingue des particules individualisées, de forme homogène.

**Fig. 2/4** représente le comptage MET permettant d'obtenir  $d_{\text{MET}}$  et  $S_{\text{MET}}$  pour les particules de l'exemple 1. Abscisse : classes en nm ; ordonnée : nombre de particules dans chaque classe.

**Fig. 3/4** représente la distribution de diamètres des particules obtenue par DLS pour la suspension de l'exemple 1. Abscisse : diamètre en nm ; ordonnée : % en volume.

**Fig. 4/4** représente une évolution de la différence  $\Delta b$  en fonction de la proportion en poids de l'oxyde de cérium de l'exemple 1 ou bien d'un oxyde de cérium commercial (Rhodiguard W200).

### **L'art antérieur**

WO 03/072663 décrit l'utilisation d'une dispersion colloïdale d'oxyde et/ou d'oxyde hydraté de cérium utilisable dans une peinture non-aqueuse. Le cérium est principalement sous forme de cérium IV ( $\text{Ce}^{\text{III}}/\text{Ce}$  total d'au plus 5%). Les particules ont une taille déterminée par MET d'au plus 200 nm, plus particulièrement au plus 100 nm. Les particules se présentent sous forme d'agglomérats de cristallites dont le  $d_{80}$  est au plus égal à 5 nm ou d'au plus 10 nm selon le mode de réalisation. La dispersion se présente sous forme d'un mélange des particules stabilisées par un agent amphiphile dans une phase organique.

WO 03/099942 décrit une composition pouvant être utilisée comme peinture aqueuse. La composition est une dispersion colloïdale comprenant des particules d'oxyde et/ou

d'oxyde hydraté de cérium dont la taille moyenne déterminée par MET est d'au plus 200 nm, plus particulièrement d'au plus 100 nm, encore plus particulièrement d'au plus 10 nm. Les particules sont stabilisées par un acide organique ayant au moins 3 fonctions acides dont le 3<sup>ème</sup> pK est d'au plus 10. L'acide organique peut être par exemple l'acide citrique.

WO 2006/072743 décrit une peinture aqueuse comprenant une dispersion colloïdale d'oxyde de cérium stabilisée par un polymère hydrosoluble ou hydrodispersible. Les particules ont une taille comprise entre 1 et 500 nm. La taille mesurée par diffraction dynamique de la lumière (DLS) est d'au plus 200 nm, plus préférentiellement d'au plus 100 nm, voire d'au plus 10 nm.

WO 2007/068826 décrit un procédé de traitement du bois comprenant l'application d'une composition aqueuse pouvant comprendre des particules d'oxyde de cérium dont la taille déterminée par MET est d'au plus 200 nm, plus particulièrement d'au plus 100 nm. Cette taille peut être plus particulièrement d'au plus 10 nm. Les particules sont stabilisées par un acide organique ou un sel de cet acide ayant au moins 3 fonctions acides dont le 3<sup>ème</sup> pK est d'au plus 10. L'acide organique peut être l'acide citrique.

WO 2008/043703 décrit une suspension liquide de particules d'oxyde de cérium dont la taille est d'au plus 200 nm, plus particulièrement d'au plus 150 nm, plus particulièrement encore d'au plus 120 nm, encore plus particulièrement d'au plus 100 nm. Ces particules sont formées d'agrégats de particules primaires dont la taille est d'au plus 100 nm, voire d'au plus 80 nm ou encore plus particulièrement d'au plus 60 nm. Les particules primaires ont une taille moyenne d'au moins 10 nm, notamment d'au moins 20 nm, encore plus particulièrement d'au moins 30 nm. La suspension peut être utilisée dans les peintures. Dans tous les exemples, les particules ont une taille proche de 100 nm.

WO 2010/020466 décrit une suspension de particules d'oxyde de cérium dont la taille est d'au plus 200 nm, ces particules secondaires étant formées de particules primaires dont la taille est d'au plus 150 nm. La suspension peut être utilisée dans les peintures. Dans tous les exemples, les particules ont une taille proche de 100 nm.

DE 102009040868 décrit des compositions qui comprennent des particules d'oxyde de cérium mais leur taille n'est pas précisée.

WO 2009/077412 décrit des particules inorganiques modifiées en surface. Aucune référence n'est faite à une composition telle que décrite dans la revendication 1.

5 EP 0208580 décrit des particules à base de cérium. Aucune référence n'est faite à une composition telle que décrite dans la revendication 1.

### **Description détaillée de l'invention**

**S'agissant de la composition de peinture**, celle-ci est formulée en phase aqueuse et comprend des particules d'oxyde de cérium dispersées qui seront décrites plus loin. Les  
10 particules peuvent être éventuellement fonctionnalisées par de l'acide polyacrylique (PAA).

La viscosité à température ambiante de la composition de peinture peut varier en fonction de l'application visée, du support à protéger et de la manière d'appliquer la  
15 composition. Ainsi, la composition peut être liquide ou sous forme d'une pâte.

La composition de peinture est formulée en phase aqueuse ce qui signifie qu'à la température ambiante (20°C), l'eau constitue l'ingrédient liquide majoritaire parmi les ingrédients liquides de la composition. L'eau constitue un ingrédient liquide de la  
20 composition mais il est possible que la composition contienne également un ou plusieurs solvants organiques. Ceux-ci peuvent être ajoutés pour améliorer certaines caractéristiques physicochimiques de la composition ou bien peuvent être apportés avec un ou plusieurs ingrédients formant la composition. La proportion de l'eau parmi les ingrédients liquides est supérieure à 50% en poids. Cette proportion peut être  
25 supérieure à 60%, voire à 80%. Cette proportion peut être déterminée par analyse de la phase liquide formant la composition, par exemple par chromatographie en phase liquide. La composition comprend également au moins un polymère en solution, en émulsion ou en dispersion dans l'eau. Le polymère peut être par exemple un polymère acrylique, un polyester, un polyuréthane. La composition comprend également les  
30 particules d'oxyde de cérium qui ont une fonction de filtre anti-UV. Les particules peuvent aussi apporter une résistance à la rayure. Elle comprend également d'autres ingrédients usuellement employés dans les compositions de peinture formulées en phase aqueuse.

35 Des compositions de peinture formulées en phase aqueuse ont été mises au point ces dernières années et répondent au souci de réduire la teneur en composés volatils. Ces compositions s'appuient sur la réaction d'un polymère (a) (ingrédient (a)) porteur de groupes fonctionnels et d'un agent réticulant (b) (ingrédient (b)) comprenant des

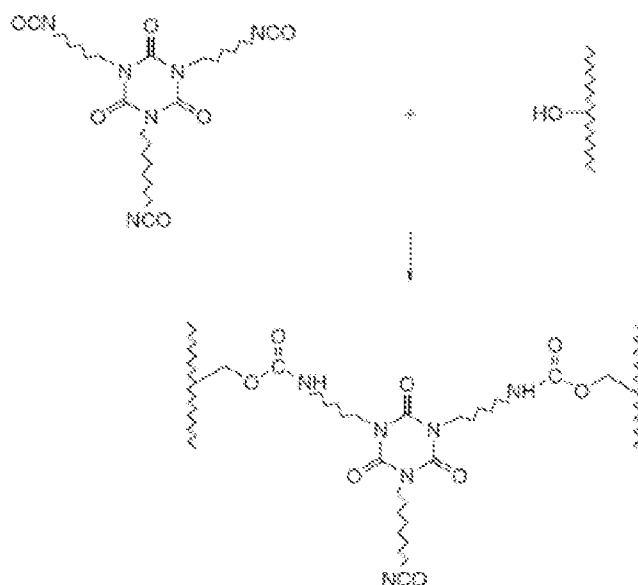
groupes fonctionnels qui peuvent réagir avec les groupes fonctionnels du polymère (a). Une composition de peinture selon l'invention est donc obtenue par mise en contact de deux composants (a) et (b) comprenant respectivement le polymère (a) et l'agent réticulant (b). Après application de la composition de peinture sur un support, on laisse les deux ingrédients (a) et (b) réagir entre eux et on laisse sécher le revêtement. Selon la nature des ingrédients, la réaction chimique peut avoir lieu à une température comprise entre la température ambiante (par ex. 20°C) et 150°C. Dans le cas où la réaction a lieu à une température supérieure à la température ambiante, on chauffe la composition, par exemple à l'aide d'un pistolet chauffant.

Dans les compositions de peinture bi-composant (couramment dénommées 2K), les deux composants (a) et (b) doivent être stockés séparément. La mise en contact des deux composants (a) et (b) ne doit avoir lieu qu'avant l'application, la durée entre la mise en contact et l'application étant dépendante de la nature chimique des composants (a), (b), du polymère (a) et de l'agent réticulant (b).

Les groupes fonctionnels présents sur le polymère (a) peuvent être choisis parmi les groupes suivants : hydroxyle, carbamate, carboxylique, isocyanate, carboxylate, amine primaire, amine secondaire, amide, urée, uréthane ou époxyde. Il s'agit fréquemment du groupe hydroxyle (-OH). Le polymère (a) porteur des groupes fonctionnels peut être par exemple un polymère acrylique, un polyester, un polyéther ou un polycarbonate. Le polymère présente généralement une masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$  comprise entre 500 et 200 000 g/mol,  $M_n$  étant déterminée par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant des étalons de polystyrène. L'agent réticulant (b) est porteur de groupes fonctionnels qui peuvent réagir avec les groupes fonctionnels de la résine (a).

Selon une combinaison particulière, le polymère (a) est porteur de groupes hydroxyle et l'agent réticulant (b) est un polyisocyanate. Dans le domaine des revêtements polyuréthane, le polymère (a) porteur de groupes hydroxyle est aussi appelé résine polyol. Un exemple de réaction entre un polyol et un polyisocyanate est donné sur le Schéma 1 ci-dessous :

6

**Schéma 1**

- La réaction entre le polymère (a) et le réticulant (b) peut nécessiter un catalyseur. Ainsi, dans le cas d'un polyisocyanate et d'un polyol, le catalyseur est généralement une amine tertiaire ou est à base d'étain. On peut citer la triéthylamine (TEA), le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), le dibutyldilaureate d'étain (DBTDL) ou l'octoate d'étain.
- Les proportions en poids du polymère (a) et du réticulant (b) dans la composition de peinture dépend de la nature de ces deux ingrédients ainsi que de la proportion des groupes fonctionnels sur chacun d'eux. La proportion en poids en polymère (a) et en réticulant (b) dans la composition de peinture peuvent varier chacune de 5 à 95%. De plus, le rapport molaire groupes fonctionnels de l'agent réticulant (b) : groupes fonctionnels du polymère (a) peut varier de 0,1:1 à 10:1. Dans le cas de la résine polyol et du polyisocyanate, il s'agit du rapport molaire NCO:OH.

La résine polyol présente de préférence une quantité suffisante de groupes -OH pour conduire à une réticulation adéquate. Cette quantité est définie par le titre en fonctions hydroxyle exprimé en mg KOH/g résine sèche. La résine polyol présente de préférence une quantité d'au moins 10 mg KOH/g, voire d'au moins 30 mg KOH/g. Cette quantité est de préférence d'au plus 750 mg KOH/g, voire d'au plus 500 mg KOH/g.

#### polymère acrylique

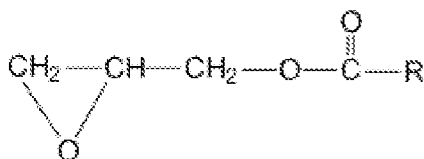
- La résine polyol peut être un polymère acrylique obtenu par la polymérisation d'au moins un (méth)acrylate d'alkyle dans lequel l'alkyle comprend de 1 à 30 atomes de carbone, plus particulièrement de 4 à 18 atomes de carbone, d'au moins un

comonomère porteur d'au moins un groupe fonctionnel hydroxyle et éventuellement d'au moins un autre comonomère à insaturation éthylénique. Le Mn du polymère acrylique est généralement compris entre 500 et 50 000 g/mol, voire entre 500 et 25 000 g/mol.

5

Le terme (méth)acrylate désigne l'acrylate et/ou le méthacrylate. L'acrylate d'alkyle peut être l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, de 2-éthyl hexyl, d'octyle. Le méthacrylate d'alkyle peut être le méthacrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle.

- 10 Le comonomère porteur d'au moins un groupe fonctionnel hydroxyle peut être un acrylate ou un méthacrylate d'hydroxyalkyle dans lequel l'alkyle comprend de 2 à 4 atomes de carbone. Il peut s'agir de l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate d'hydroxypropyle, l'acrylate de 4-hydroxybutyle et les méthacrylates correspondants. On peut aussi utiliser un comonomère porteur d'un groupe bêta-hydroxy ester. Ce
- 15 dernier peut être obtenu en faisant réagir un monomère à insaturation éthylénique porteur d'une fonction époxyde et d'un acide carboxylique ayant de 13 à 20 atomes de carbone. Il peut être obtenu aussi en faisant réagir un monomère à insaturation éthylénique porteur d'une fonction acide carboxylique et d'un composé porteur d'une fonction époxyde, non copolymérisable par voie radicalaire avec le monomère à
- 20 insaturation éthylénique porteur de la fonction acide. Le monomère à insaturation éthylénique porteur d'une fonction époxyde peut être l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle, l'allyl glycidyl éther. L'acide carboxylique ayant de 13 à 20 atomes de carbone peut être l'acide isostéarique. Le monomère à insaturation éthylénique porteur d'une fonction acide carboxylique peut être un acide
- 25 monocarboxylique comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, un acide dicarboxylique comme l'acide itaconique, l'acide maléïque, l'acide fumarique, l'anhydride maléïque, un monoester d'un acide dicarboxylique comme le maléate de monobutyle ou l'itaconate de monobutyle. Le composé porteur d'une fonction époxyde, non copolymérisable par voie radicalaire avec le monomère à insaturation éthylénique
- 30 porteur de la fonction acide peut être le 1,2-pentène oxyde, le butyl glycidyl éther, octyl glycidyl éther, phenyl glycidyl éther and para-(tert-butyl) phényl glycidyl éther. Le composé porteur d'une fonction époxyde peut être de formule :



- 35 dans lequel R désigne un groupe hydrocarboné contenant de 4 à 26 atomes de carbone. R est de préférence un groupe hydrocarboné branché contenant de 8 à 10

atomes de carbone. Il peut s'agir par exemple du néopentanoate, du néoheptanoate ou du néodécanoate.

Le comonomère à insaturation éthylénique inclut notamment les monomères vinylaromatiques comme le styrène, les nitriles comme l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile, les esters vinyliques comme l'acétate de vinyle.

Le polymère acrylique peut être préparé par polymérisation radicalaire. Le polymère acrylique peut être obtenu par polymérisation radicalaire en émulsion dans l'eau à l'aide d'au moins un tensioactif (il s'agit alors d'une dispersion primaire ou primary dispersion selon l'expression consacrée dans le domaine des revêtements). Une dispersion secondaire est par exemple Bayhydrol® A 242 de la société Covestro. Le polymère acrylique peut aussi être obtenu par polymérisation radicalaire et modifié par une étape de neutralisation par une amine ou par l'introduction de groupes non-ioniques tels que des groupes polyéthylène oxyde. Ce polymère acrylique modifié est ensuite redispersé dans l'eau (il s'agit alors d'une dispersion secondaire ou secondary dispersion selon l'expression consacrée dans le domaine des revêtements). Une dispersion secondaire est par exemple Bayhydrol® A 145, Bayhydrol® A XP 2469 ou Bayhydrol® A 2809 XP de la société Covestro. Des exemples de dispersions secondaires sont données dans WO 2013/092807.

#### polyester

La résine polyol peut être aussi un polyester. Le polyester est préparé de façon connue par condensation entre au moins un acide dicarboxylique et/ou un anhydride d'acide et au moins un polyol et élimination de l'eau formée. L'acide dicarboxylique est de préférence aliphatique et contient de 2 à 12 atomes de carbone. A titre d'exemples d'acide, on peut citer de manière non limitative : l'acide succinique ; l'acide adipique ; l'acide azélaïque, l'acide sébacique l'acide malonique ; l'acide glutarique ; l'acide fumarique ; l'acide phtalique ; l'acide isophtalique ; l'acide téréphtalique. A titre d'exemples d'anhydrides, on peut citer de manière non limitative : l'anhydride phtalique ; l'anhydride tétrachlorophtalique ; l'anhydride maléïque. A titre d'exemples de polyol, on peut citer de manière non limitative : l'éthanediol ; le diéthylèneglycol ; le 1,2- ou 1,3-propanediol ; le 1,4-butanediol ; le 1,5-pentanediol ; le 1,6-hexanediol ; le néopentyl glycol ; le 1,10-décanediol, glycérol, triméthylol-propane. Le polyester peut aussi être préparé à partir d'une lactone, notamment la caprolactone. Le Mn du polyester est généralement comprise entre 500 et 10 000 g/mol, voire entre 500 et 5000 g/mol.

agent réticulant (b) de type polyisocyanate

Un polyisocyanate est un composé porteur d'au moins 2, de préférence d'au moins 3, fonctions NCO par molécule. Ce nombre est généralement inférieur à 10. Le polyisocyanate peut être l'un de ceux habituellement utilisés dans la chimie des revêtements à base de polyuréthane. Il peut s'agir notamment du produit résultant de l'homocondensation ou de l'hétérocondensation d'au moins un monomère isocyanate aliphatique, cyclo-aliphatique, arylaliphatique ou aromatique.

Un produit d'hétérocondensation est issu de la condensation de deux ou plusieurs monomères isocyanate, entre eux et/ou éventuellement avec un ou plusieurs composés à hydrogène mobile, tels que par exemple un alcool, un diol, une amine, et autres composés analogues. Le monomère isocyanate peut être notamment un alkylène diisocyanate, en particulier du type "biuret" ou du type "trimère".

A titre d'exemples de monomères isocyanates, on peut citer de manière non limitative : 1,6-hexaméthylène diisocyanate (HDI), et sa forme isocyanurate (HDT); 1,12-dodécane diisocyanate; cyclobutane 1,3-diisocyanate; cyclohexane 1,3 et/ou 1,4-diisocyanate; l-isocyanato-3,3,5-triméthyl-1,5-diisocyanato-méthylcyclohexane (isophorone diisocyanate IPDI); 2,4 et/ou 2,6-hexahydrotolylène diisocyanate; hexahydro 1,3- et/ou 1,4-phénylène diisocyanate; perhydro 2,4'- et/ou 4,4'-diphénylméthane diisocyanate; 1,3- et/ou 1,4-phénylène diisocyanate; 2,4- et/ou 2,6-tolylène diisocyanate; diphénylméthane 2,4'- et/ou 4,4'-diisocyanate; isocyanato (4)-méthyl-octylène, diisocyanate (LTI ou NTI); triphénylméthane 4,4',4''-triisocyanate; 1,3-bis-isocyanatométhyl cyclohexane; bis-isocyanatométhyl-norbornane (NBDI); 2-méthyl-pentaméthylène diisocyanate ; tétraméthylxylène di-isocyanate (TMXDI).

À titre d'exemples d'isocyanates aromatiques, on peut citer de manière non limitative le 2,4- et/ou le 2,6-tolylène di-isocyanate ; le diphénylméthane-2,4' et/ou 4,4'-di-isocyanate (MDI) ; le 1,3- et/ou le 1,4-phénylène di-isocyanate ; le triphénylméthane-4,4',4''-triisocyanate, et les oligomères du MDI ou du TDI.

Le polyisocyanate peut aussi être émulsionnable dans l'eau, c'est-à-dire qu'il peut former une émulsion stable de particules organiques d'isocyanate dans l'eau. Pour cela, on peut utiliser au moins un agent tensio-actif ionique ou non ionique et/ou greffer sur le polyisocyanate au moins un agent tensio-actif ionique ou non ionique. Après greffage, le polyisocyanate comprend l'agent tensio-actif ionique ou non ionique liée par l'intermédiaire d'une liaison chimique au polyisocyanate. Un exemple de tel greffage est donné dans WO 01/40347 ou dans EP 2064258 B1.

Le polyisocyanate peut être éventuellement bloqué. Dans ce cas, les fonctions NCO sont bloquées par un agent bloquant labile. On obtient un polyisocyanate bloqué en faisant réagir un polyisocyanate avec un agent bloquant comprenant un hydrogène mobile. Comme exemple d'agent bloquant convenable, on peut citer les alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, comme le méthanol, les oximes comme la méthyl éthyl cétone oxime, les lactames comme le caprolactame et les pyrazoles comme le diméthyl pyrazole. L'utilisation d'un polyisocyanate bloqué est adaptée à une composition de peinture mono-composant.

Le polyisocyanate peut aussi être encapsulé. Dans ce cas, il est contenu dans des microcapsules qui libèrent ainsi progressivement ledit polyisocyanate. L'utilisation d'un polyisocyanate encapsulé permet de contrôler la durée de vie en pot. Selon un mode de réalisation, les microcapsules peuvent se briser par cisaillement mécanique de la paroi par exemple sous l'effet d'un cisaillement comme par exemple lors de l'application de la composition de peinture par projection au pistolet. L'encapsulation peut être réalisée en suivant l'enseignement de la demande WO 2012/1123319 ou du document Macromolecules 2008, 41, 9650-9655.

Une composition de peinture à base de polyuréthane peut par exemple être basée sur les ingrédients qui sont décrits dans le brevet EP 2513238 B1.

La composition de peinture selon l'invention est obtenue à partir d'une suspension aqueuse d'oxyde de cérium qui est décrite plus loin. La préparation de la composition de peinture consiste à mélanger ensemble cette suspension aqueuse et les autres ingrédients formant la composition de peinture. Selon un mode de réalisation, la suspension aqueuse peut être mélangée aux autres ingrédients formant la composition de peinture qui ont été préalablement déjà mélangés ensemble.

Selon un autre mode de réalisation, la suspension aqueuse peut aussi être mélangée à au moins un des autres ingrédients formant la composition de peinture, puis le mélange ainsi obtenu est mélangé aux autres ingrédients. Ainsi, dans le cas d'une composition de peinture bi-composant, il est possible de mélanger d'abord la suspension aqueuse et le composant (a) ou la suspension aqueuse et le composant (b).

Quel que soit le mode de réalisation, il est préférable que les particules d'oxyde de cérium ne précipitent pas au contact d'un des ingrédients ou d'un mélange d'ingrédients et restent bien dispersées. Selon un mode de réalisation, l'oxyde de cérium fonctionnalisé par le PAA est mis en contact avec un des ingrédients ou un mélange

d'ingrédients présentant un pH > 3. Selon un mode de réalisation, l'oxyde de cérium non fonctionnalisé est mis en contact avec un des ingrédients ou un mélange d'ingrédients présentant un pH < 6.

- 5 Pour la préparation d'une composition selon l'invention, il est envisageable de considérer les compositions de peinture en phase aqueuse existantes ou déjà commercialisées et d'y disperser l'oxyde de cérium. Pour les compositions comprenant déjà au moins un additif anti-UV, on peut reconstituer une composition selon l'invention en substituant le ou les additifs anti-UV par l'oxyde de cérium selon l'invention. Ainsi,
- 10 par exemple, il est possible de disperser dans la peinture aqueuse EU SF 5.4 de la société Borchers les particules d'oxyde de cérium selon l'invention. Cette peinture est obtenue à partir des deux composants a) et b) décrits dans le Tableau I ci-dessous pour laquelle les parts en poids sont données dans la colonne de droite.

15

**Tableau I**

|                                                               |   | Ingrédients de EU SF 5.4                                                                                | parts en poids |
|---------------------------------------------------------------|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| composant a)<br>comprenant la<br>résine polyol                | 1 | Bayhydrol U XP 2766 (Bayer Material Science) (ingrédient (a))<br>(40% polymère ; 58,3% eau ; 1,7% DMEA) | 64,10          |
|                                                               | 2 | Borchi Gol LA 2 (OMG Borchers)                                                                          | 0,13           |
|                                                               | 3 | Borchi Gol LA 50 (OMG Borchers)                                                                         | 0,17           |
|                                                               | 4 | Borchi Gol LA 200 (OMG Borchers)                                                                        | 0,13           |
|                                                               | 5 | eau                                                                                                     | 8,50           |
| composant b)<br>comprenant le<br>durcisseur<br>polyisocyanate | 6 | Bayhydrur XP 2655, 100% (Bayer Material Science) (ingrédient (b))                                       | 17,84          |
|                                                               | 7 | Butoxyl (acétate de méthoxy-butyle) (celanese)                                                          | 9,13           |
| total                                                         |   |                                                                                                         | 100            |

20

On prépare le composant a) en ajoutant les ingrédients 2-4 à l'ingrédient 1 sous agitation, puis en y ajoutant l'ingrédient 5. Le composant a) est laissé ensuite sans agiter pendant 1 journée. Le composant b) est préparé en mélangeant les ingrédients 6 et 7. On obtient la composition de peinture en mélangeant les composants a), b) et la

25 suspension d'oxyde de cérium.

Un autre exemple de peinture commerciale est celle développée par DuPont et qui consiste à utiliser 3 parts en volume du grade DuPont™ Imron® Elite™ 8840S™ en tant

que composant (a) et 1 part en volume du grade DuPont™ 194S™ Activator 1 en tant que composant (b).

Un autre exemple de peinture est décrite dans US 2015/0132592. On peut selon l'enseignement de cette demande obtenir une peinture en mélangeant les ingrédients ECW8186, EHW8224 et T494 de la société PPG Industries comme enseigné au paragraphe [0054] de cette demande.

La proportion de l'oxyde de cérium éventuellement fonctionnalisé peut être comprise entre 0,5 et 5,0% en poids, cette proportion étant calculée par rapport à l'ensemble de la composition de peinture (autrement dit, une proportion de 1,0% en poids correspond à 1,0 part en poids d'oxyde de cérium non-fonctionnalisé ou fonctionnalisé pour 100,0 parts en poids de composition de peinture). Cette proportion peut être comprise entre 1,0 et 3,0% en poids.

**S'agissant de la suspension aqueuse d'oxyde de cérium utilisée pour la préparation de la composition de peinture**, celle-ci comprend des particules monocristallines d'oxyde de cérium. La valeur moyenne de la taille des particules déterminée par la technique de diffraction des rayons X ( $d_{DRX}$ ) est comprise entre 8 et 20 nm, plus particulièrement entre 10 et 20 nm, encore plus particulièrement entre 10 et 15 nm. Le terme "suspension" désigne un liquide dans lequel des particules solides sont dispersées.

La valeur moyenne de la taille des particules ( $d_{DRX}$ ) est déterminée par la technique de diffraction des rayons X. Cette valeur correspond à la taille du domaine cohérent calculé à partir de la largeur des raies de diffraction les plus intenses et en utilisant le modèle de Scherrer :

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{H^2 - s^2} \cdot \cos \theta}$$

t : taille

k : facteur de forme valant 0,9

$\lambda$  (lambda) : longueur d'onde du faisceau incident 1,540598 Angstrom

H : largeur à mi-hauteur du pic

s : largeur due au défaut de l'optique instrumentale qui dépend de l'instrument utilisé et de l'angle  $\theta$  (théta)

$\theta$  : angle de Bragg

$d_{DRX}$  correspond à la moyenne arithmétique des trois tailles  $t_1$ ,  $t_2$  et  $t_3$  déterminées à partir de la formule de Scherrer ci-dessus et sur les trois pics aux angles  $2\theta$  ( $2\theta$ ) =  $28,6^\circ$  ;  $47,5^\circ$  et  $56,4^\circ$ .

5 Cette valeur est proche du diamètre moyen  $d_{MET}$  qui est calculé à partir d'une distribution des diamètres des particules déterminés à l'aide de la microscopie électronique par transmission (MET). Les particules présentent un  $d_{MET}$  compris entre 8 et 20 nm, plus particulièrement entre 10 et 20 nm, encore plus particulièrement entre 10 et 15 nm, et un écart-type  $S_{MET}$  inférieur à 35% dudit diamètre moyen,  $d_{MET}$  et  $S_{MET}$  étant calculés à partir d'une distribution de diamètres des particules déterminés à l'aide de la microscopie électronique par transmission (MET). La méthode consiste à mesurer le diamètre d'au moins 300 particules sur un ou plusieurs cliché(s) de microscopie électronique. L'agrandissement du microscope qui est retenu doit permettre de distinguer nettement les images des particules sur un cliché. L'agrandissement peut être par exemple compris entre 50 000 et 500 000. Le diamètre d'une particule qui est retenu est celui du cercle minimum permettant de circonscrire l'intégralité de l'image de la particule telle qu'elle est visible sur un cliché MET. Le terme "cercle minimum" (en Anglais, "minimal enclosing circle") a le sens qui lui est donné en mathématique et représente le cercle de diamètre minimum permettant de contenir un ensemble de points d'un plan. Ne sont retenues que les particules dont au moins la moitié du périmètre est définie. On peut utiliser le logiciel ImageJ pour réaliser plus simplement le traitement ; ce logiciel en libre accès a été développé initialement par l'institut américain NIH et est disponible à l'adresse suivante : <http://rsb.info.nih.gov> ou <http://rsb.info.nih.gov/ij/download.html>.

25 Après avoir déterminé les diamètres des particules retenus par la méthode ci-dessus, on regroupe lesdits diamètres en plusieurs classes granulométriques allant de 0 à 500 nm, la largeur de chaque classe étant de 1 nm. Le nombre de particules dans chaque classe est la donnée de base pour représenter la distribution en nombre (cumulée). Le diamètre moyen  $d_{MET}$  est le diamètre médian tel que 50% des particules (en nombre) prises en compte sur le ou les cliché(s) MET ont un diamètre plus petit que cette valeur. A partir de cette distribution, il est également possible de déterminer l'écart-type  $S_{MET}$  qui a le sens habituel utilisé en mathématique et qui peut être défini comme la racine carrée de la variance :

$$S_{MET} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

n est le nombre de particules (dites primaires) prises en compte sur le ou les clichés MEB ;

$x_i$  est le diamètre d'une particule i sur le ou les clichés MEB ;

$\bar{x}$  est le diamètre moyen des n particules, calculé selon la formule  $1/n \sum_{i=1}^n x_i$ .

5

La distribution granulométrique de la suspension aqueuse peut être obtenue à l'aide d'un granulomètre laser qui s'appuie sur la technique de diffusion dynamique de la lumière (appelée aussi DLS pour dynamic light scattering). Cette technique est particulièrement adaptée à des particules submicroniques. Le diamètre moyen  $d_{50}$  correspond au diamètre médian d'une distribution en volume des diamètres des particules obtenue à l'aide de la technique de diffusion dynamique de la lumière.  $d_{50}$  est donc la valeur pour laquelle sur la courbe cumulative en volume de la distribution, 50% des particules ont un diamètre supérieur à  $d_{50}$  et 50% des particules ont un diamètre inférieur à  $d_{50}$ . Un exemple de distribution granulométrique illustrative est donné à la Fig. 3/4 pour la suspension de l'exemple 1. On peut utiliser le Zetasizer Nano ZS de la société Malvern Instruments pour obtenir une telle distribution. On notera que  $d_{50}$  est supérieur à  $d_{MET}$  car les particules peuvent s'agglomérer selon les conditions de préparation de la suspension et selon le pH de la suspension.

20 L'indice de dispersion de la distribution précitée obtenue par DLS est défini par la formule :

$$\sigma/m = (d_{84} - d_{16})/2 d_{50}$$

dans laquelle :

- $d_{84}$  est le diamètre des particules pour lequel 84% des particules ont un diamètre inférieur à  $d_{84}$  ;
- $d_{16}$  est le diamètre des particules pour lequel 16% des particules ont un diamètre inférieur à  $d_{16}$ .

30 La suspension aqueuse est stable, ce qui signifie que si l'on n'applique pas d'agitation à la suspension, les particules restent en suspension et on n'observe pas la formation d'un gâteau de décantation avant plusieurs jours, par exemple avant au moins 8 jours. De plus le gâteau de décantation, s'il se forme, peut être remis en suspension par une légère agitation.

35 Les particules d'oxyde de cérium qui sont envisagées dans cette demande sont soit fonctionnalisées par le PAA soit non-fonctionnalisées, ces deux expressions étant maintenant explicitées :

- particules d'oxyde de cérium fonctionnalisées par du PAA : lorsque les particules sont fonctionnalisées par le PAA, le diamètre moyen  $d_{50}$  est compris entre 30 et 70 nm. L'expression "particules fonctionnalisées par du PAA" est utilisée dans la présente demande pour décrire le fait que le PAA est adsorbé à la surface de ces particules. Cette modification est obtenue lorsque le PAA interagit par l'intermédiaire de liaisons chimiques et/ou physiques avec les groupements chimiques à la surface des particules. Lorsque l'oxyde de cérium est fonctionnalisé par le PPA, la suspension aqueuse est généralement stable pour un  $\text{pH} > 3$ , dans une gamme de pH généralement compris entre 3 et 10, plus particulièrement entre 4 et 9. Les particules sont stabilisées par le PAA.

Le PAA utilisé comprend de 15 à 60, de préférence de 20 à 30, motifs acide acrylique polymérisés. Le nombre de motifs peut être déterminé à l'aide de la chromatographie d'exclusion stérique qui permet de déterminer la masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$ . L'homme du métier sait déterminer les masses moléculaires du PAA en utilisant les conditions idoines pour des polymères hydrosolubles de faibles masses. Par exemple, il peut être fait usage d'une colonne de chromatographie de référence « aquagel-OH MIXED 8  $\mu\text{m}$  » commercialisée par Agilent. On peut utiliser les étalons commercialisés par Agilent sous la référence (EasiVial PEG/PEO). Des exemples de conditions sont données ci-après : colonnes : 2 colonnes PL aquagel-OH mixed-H 8  $\mu\text{m}$ , 300 x 7,5 mm ; éluant : solution aqueuse 0,2 M  $\text{NaNO}_3$  + 0,01 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  de pH 7 ; débit : 1,0 ml/min ; détecteur réfractométrique. Une fois connu le  $M_n$ , le nombre de motifs est défini par  $M_n/72,06$ . Suivant le pH de la suspension, le PAA est sous forme acide ou basique ou bien en partie sous forme acide et basique. Le contre-anion des groupements acides du PAA peut être par exemple  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{NH}_4^+$ .

- particules d'oxyde de cérium non-fonctionnalisées : le procédé de préparation des particules d'oxyde de cérium à partir d'un mélange de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  et de  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  qui est décrit plus loin permet d'obtenir une suspension stable. Dans ce cas, les particules d'oxyde de cérium sont dites "non-fonctionnalisées" car la suspension ainsi obtenue est stable même en l'absence de PAA ou de tout autre stabilisant organique dans la suspension aqueuse, notamment de stabilisant comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou carboxylate. La stabilité est susceptible d'être assurée par les quantités résiduelles d'ions inorganiques présents dans la suspension, tels que des ions nitrates ou ammoniums. La suspension des particules d'oxyde de cérium non-fonctionnalisées est généralement stable pour un  $\text{pH} < 6$ , dans une gamme de pH compris entre 2 et

6, plus particulièrement entre 4 et 6. Elle peut présenter un diamètre médian  $d_{50}$  compris entre 20 et 40 nm.

La suspension aqueuse peut présenter un indice de dispersion  $\sigma/m < 0,6$ , de préférence  $< 0,5$ .

5 Les particules d'oxyde de cérium présentent une forme polygonale. Ceci est visible sur les clichés MEB. Cette forme est régulière comme cela est visible sur la Fig. 1/4. La distribution des diamètres MET des particules peut être une monopopulation (cf. Fig. 2/4), de même que la distribution DLS (cf. Fig. 3/4).

10 La proportion en poids en oxyde de cérium fonctionnalisé ou non-fonctionnalisé par rapport à l'ensemble de la suspension peut varier dans de larges limites et peut être d'au plus 30,0%. Elle peut être comprise entre 1,0% à 30,0%, de préférence entre 10,0 et 30,0%.

15 La phase liquide de la suspension est une phase aqueuse. La phase aqueuse comprend de l'eau et éventuellement au moins un autre liquide qui est miscible à l'eau en toutes proportions à la température de 20°C. Une condition dans le choix de la nature et de la proportion massique de l'autre liquide dans la phase aqueuse est  
20 cependant que la suspension reste stable, c'est-à-dire que les particules d'oxyde de cérium ne sédimentent pas pour former un gâteau de décantation au contact de l'autre liquide miscible à l'eau. L'autre liquide peut être par exemple un alcool aliphatique ou un éther de glycol. L'eau est le liquide majoritaire de la suspension. Le rapport massique eau/autre liquide peut varier généralement de 100/0 à 75/25. De préférence, les  
25 particules d'oxyde de cérium sont dispersées dans l'eau.

Par ailleurs, bien que l'oxyde de cérium présente une coloration naturelle jaune, il a été constaté de façon surprenante que les particules d'oxyde de cérium fonctionnalisées ou non-fonctionnalisées n'affectent pas la coordonnée b d'une composition dans laquelle  
30 elles sont dispersées. La coordonnée b fait référence au système CIEL\*a\*b\* mis au point par les coloristes dans lequel un point est repéré dans un système cartésien défini par la luminance L qui varie de 0 (noir) à 100 (blanc) et par les coordonnées a et b qui définissent le plan de chromaticité [a,b] et correspondent respectivement aux deux couples de couleurs complémentaires rouge-vert et bleu-jaune. Ainsi, on observe que la  
35 différence  $\Delta b$  entre la coordonnée b d'une composition de peinture selon l'invention comprenant au plus 5,0% en poids d'oxyde de cérium fonctionnalisé ou non-fonctionnalisé et la coordonnée b d'une composition comprenant les mêmes ingrédients et dans les mêmes quantités que la composition de peinture mais ne contenant pas

d'oxyde de cérium est inférieure ou égale à 1,0. La coordonnée b correspond à la moyenne géométrique de trois mesures de b effectuées après séchage d'un film d'une épaisseur de 120  $\mu\text{m}$ .

5 **S'agissant du procédé de préparation des particules d'oxyde de cérium non-fonctionnalisées**, celui-ci est décrit dans la demande internationale WO 2008/043703 et utilise un mélange de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  et de  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ . Les particules d'oxyde de cérium ainsi que la suspension aqueuse sont susceptibles d'être préparés par le procédé qui va être maintenant décrit.

10 Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- (a) on met en contact sous atmosphère inerte une solution d'un sel de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  qui comprend en outre du  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , avec une base, ce par quoi on obtient un précipité;
- (b) on chauffe le milieu obtenu à l'étape précédente sous atmosphère inerte à une
- 15 température comprise entre 60 et 95°C, au moins une des étapes (a) ou (b) étant conduite en présence d'ions nitrates;
- (c) on effectue successivement mais dans un ordre quelconque une acidification et un lavage du milieu ainsi obtenu, ce par quoi on obtient la suspension.

20 A la première étape (a), on prépare une solution de départ qui est une solution d'un sel de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  comprenant en outre du  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ . Comme sels de  $\text{Ce}^{\text{III}}$ , on peut utiliser plus particulièrement le nitrate, le chlorure, le sulfate ou le carbonate de cérium III ainsi que des mélanges de ces sels comme des mixtes nitrate/chlorure. D'une manière connue

25 cette solution de départ doit présenter l'acidité convenable pour que le cérium soit bien entièrement présent en solution. Le  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  est apporté par un sel qui peut être par exemple le nitrate de cérium IV. La quantité de  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  est telle que le rapport molaire  $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}_{\text{total}}$  dans la solution de départ peut être compris entre 1/100 et 1/50. Il peut être compris entre 1/70 et 1/50, plus particulièrement entre 1/65 et 1/50. Le rapport  $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}_{\text{total}}$  est adapté, et modifié si nécessaire, pour atteindre la taille de particules

30  $d_{\text{DRX}}$  voulue.

La solution de départ peut être préalablement dégazée par mise en contact avec un gaz inerte. Par "gaz inerte" ou "atmosphère inerte", on entend pour la présente description une atmosphère ou un gaz exempt d'oxygène, le gaz pouvant être par exemple de

35 l'azote ou de l'argon. La mise en contact peut être un bullage du gaz inerte dans la solution.

On fait réagir la solution de départ avec une base. Comme base, on peut utiliser notamment les produits du type hydroxyde. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux et l'ammoniaque. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. Toutefois, les amines et l'ammoniaque sont préférées dans la mesure où cela permet de diminuer les risques de pollution par les cations alcalins ou alcalino-terreux. La base peut aussi être préalablement dégazée par mise en contact avec un gaz inerte. La quantité de base utilisée est en excès par rapport aux cations présents dans la solution de départ, de façon à faire précipiter l'ensemble du cérium présent. On peut utiliser une quantité de base pouvant être telle que le rapport molaire base/cations présents dans la solution de départ soit supérieur à 1,30.

Pour conduire la réaction, la mise en contact peut se faire dans un ordre quelconque d'introduction des réactifs. Toutefois, il est préférable d'introduire la solution de départ dans un milieu contenant la base. Cette étape (a) doit être conduite sous atmosphère inerte. Elle peut être conduite soit dans un réacteur fermé soit dans un réacteur semi-fermé avec balayage par le gaz inerte. La mise en contact se fait généralement dans un réacteur agité. Cette étape est généralement effectuée à température ambiante (20-25 °C) ou à une température d'au plus 50 °C.

La 2<sup>ème</sup> étape (b) du procédé est un traitement thermique du mélange réactionnel obtenu à l'issue de l'étape précédente. Ce traitement consiste à chauffer le mélange et à le maintenir à une température qui est généralement d'au plus 95 °C et plus particulièrement comprise entre 60 °C et 95 °C. La durée de ce traitement peut être comprise entre quelques minutes et quelques heures. Ce traitement est effectué aussi sous atmosphère inerte, ce qui a été décrit au sujet de cette atmosphère pour l'étape (a) s'appliquant de même ici.

Selon une caractéristique du procédé, au moins une des étapes (a) ou (b) doit être conduite en présence d'ions nitrates. Généralement, les ions nitrates sont apportés par l'addition d'acide nitrique, plus particulièrement à l'étape (a), lors de la préparation de la solution de  $\text{Ce}^{\text{III}}$ . La quantité d'ions nitrates, exprimée par le rapport molaire  $\text{NO}_3^- / \text{Ce}^{\text{III}}$  est généralement comprise entre 1/6 et 5/1, plutôt entre 1/3 et 5/1.

L'étape (c) comprend en fait deux opérations successives qui peuvent être effectuées dans un ordre quelconque. Ces opérations sont d'une part une acidification et d'autre part un lavage. On va décrire ci-dessous plus précisément ces opérations dans le cas d'un enchaînement acidification, puis lavage. L'acidification a lieu généralement après refroidissement du milieu obtenu à l'issue de l'étape (b) par addition d'un acide. On peut

utiliser tout acide minéral ou organique. On utilise plus particulièrement l'acide nitrique. La quantité d'acide ajoutée est telle que le pH du milieu après acidification soit compris entre 1 et 5. Cette opération peut être conduite à l'air, il n'est plus nécessaire d'opérer sous atmosphère inerte à ce stade du procédé.

5 L'acidification est suivie d'un lavage qui a pour but d'éliminer de la suspension les espèces solubles, essentiellement des sels. Le lavage peut se faire de différentes manières avec ou sans séparation solide/liquide. On peut ainsi l'effectuer en séparant les particules solides de la phase liquide par exemple par filtration frontale, décantation  
10 ou centrifugation. Le solide obtenu est remis ensuite en suspension dans une phase aqueuse. On peut aussi procéder par filtration tangentielle. Ce lavage peut être éventuellement renouvelé si nécessaire par exemple jusqu'à l'obtention d'une conductivité donnée de la suspension, la conductivité mesurant le taux d'impuretés présentes dans cette suspension. Comme indiqué plus haut, l'ordre des opérations peut  
15 être inversé par rapport à ce qui vient d'être décrit. Ainsi, à l'issue de l'étape (c) et, là aussi, généralement après refroidissement du milieu obtenu, on peut alors procéder à un lavage de la manière décrite ci-dessus. A l'issue du lavage, on effectue ensuite l'acidification du milieu obtenu. L'avantage de ce procédé est d'obtenir une suspension d'oxyde de cérium sans étape de calcination à haute température.

20 On obtient ainsi à l'issue de l'étape (c) la suspension d'oxyde de cérium non-fonctionnalisé. L'oxyde de cérium peut être décrit ici comme non-fonctionnalisé car il n'est pas nécessaire que la suspension comprenne un stabilisant organique, notamment un stabilisant comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou  
25 carboxylate. La suspension reste néanmoins stable, la stabilité étant susceptible d'être assurée par les quantités résiduelles d'ions inorganiques présents dans la suspension, tels que des ions nitrates ou ammoniums.

Une variante du procédé va maintenant être décrite. Celle-ci diffère uniquement par le  
30 fait qu'on utilise comme solution de départ, une solution d'un sel de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  comprenant en outre de l'eau oxygénée. Ce qui a été décrit plus haut sur la nature du sel de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  s'applique de même ici. La quantité de solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est telle que le rapport molaire  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ce}^{\text{III}}$  dans la solution de sel de cérium soit compris entre 1/10000 et 1/100. La suite du procédé selon cette variante se déroule comme décrit plus haut.

35 Les étapes (a), (b) et (c) peuvent être plus particulièrement les suivantes :

- (a) on met en contact sous atmosphère inerte une solution acide formée à partir de nitrate de  $\text{Ce}^{\text{III}}$ , de nitrate de  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , avec une solution d'ammoniaque, ce par quoi on obtient un précipité;
- (b) on chauffe le milieu obtenu à l'étape précédente sous atmosphère inerte à une température comprise entre 60 et 95 °C;
- (c) on effectue successivement mais dans un ordre quelconque une acidification et un lavage du milieu ainsi obtenu, ce par quoi on obtient la suspension selon l'invention.

Les solutions utilisées à l'étape (a) sont de préférence dégazées par un gaz neutre, tel que par exemple l'azote. La solution acide peut être une solution des nitrates de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  et de  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  et d'acide nitrique. La quantité d'ammoniaque utilisée est en excès par rapport aux cations présents dans la solution de départ et de façon à faire précipiter l'ensemble du cérium présent. On peut utiliser une quantité d'ammoniaque pouvant être telle que le rapport molaire  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{cations}$  présents dans la solution de départ soit supérieur à 1,30. Le rapport  $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}_{\text{total}}$  est adapté, et modifié si nécessaire, pour atteindre la taille de particules  $d_{\text{DRX}}$  voulue. Il peut être compris entre 1/100 et 1/50, plus particulièrement entre 1/70 et 1/50, encore plus particulièrement entre 1/65 et 1/50. Selon un mode de réalisation, la solution de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  et  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  est ajoutée à la solution d'ammoniaque. La durée de l'ajout peut être comprise entre 20 min et 1 h.

A l'étape (c), on effectue successivement mais dans un ordre quelconque une acidification et un lavage du milieu ainsi obtenu, ce par quoi on obtient la suspension selon l'invention.

**S'agissant du procédé de préparation de la suspension des particules d'oxyde de cérium fonctionnalisées par le PAA**, celui-ci consiste à mettre d'abord en contact une suspension dans l'eau des particules d'oxyde de cérium non-fonctionnalisées obtenue à partir du procédé utilisant le mélange de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  et  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  tel qu'il vient d'être décrit, avec une solution de PAA dans l'eau. Le pH de la suspension comprenant l'oxyde de cérium non-fonctionnalisé et le PAA est généralement compris entre 3 et 4. Puis, on remonte le pH de cette suspension à l'aide d'une base jusqu'à un pH compris entre 5 et 9,5. On peut utiliser comme base NaOH, KOH ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Le temps de contact peut varier entre 10 min et 2 h, il peut être par exemple compris entre 20 et 40 min.

La suspension dans l'eau des particules d'oxyde de cérium non-fonctionnalisées obtenue à partir d'une solution de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  et  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  selon le procédé déjà décrit présente un pH < 7, dans une gamme de pH allant de 2 à 6 (suspension dite acide). Il est possible d'utiliser directement cette suspension acide pour la préparation des particules

fonctionnalisées. Il est aussi possible dans une étape préalable à la mise en contact avec le PAA, d'ajouter une base à la suspension acide jusqu'à faire précipiter les particules d'oxyde de cérium, puis de séparer les particules solides du milieu liquide. La précipitation se produit aux alentours d'un pH proche de 7. L'étape de séparation peut être éventuellement suivie d'une étape de lavage des particules avec de l'eau. La remise en dispersion des particules après filtration et l'éventuel lavage conduit à une suspension pouvant présenter un  $\text{pH} > 7$ . Le pH de cette suspension peut être compris entre 7 et 8. Il est également possible d'utiliser cette suspension-là pour la préparation des particules fonctionnalisées.

Selon un mode de réalisation, la suspension d'oxyde de cérium est ajoutée sous agitation à la solution de PAA. Selon un autre mode de réalisation, la solution de PAA est ajoutée sous agitation à la suspension d'oxyde de cérium.

Selon un mode de réalisation, on peut soumettre la suspension obtenue après la mise en contact de la suspension d'oxyde de cérium et du PAA et remontée du pH, à du cisaillement pour désagglomérer les particules. Cette étape permet de désagglomérer les particules qui se seraient agglomérées à l'une des étapes précédentes. A cette étape, on peut utiliser par exemple un broyeur à jet par voie humide (en anglais : "wet jet mill").

Le PAA ajouté ne se fixe pas intégralement à la surface des particules. En effet, seule une partie du PAA s'adsorbe à la surface des particules d'oxyde de cérium et l'autre partie reste en solution. La quantité fixée dépend de la surface spécifique et de l'état de surface de l'oxyde de cérium. Des essais ont montré que pour une meilleure stabilité de la suspension, la quantité de PAA (exprimée en mg de PAA par g d'oxyde de cérium non-fonctionnalisé) à ajouter est de préférence d'au moins  $0,87 \times S_{\text{BET}}$  où  $S_{\text{BET}}$  désigne la surface spécifique en  $\text{m}^2/\text{g}$  de l'oxyde de cérium avant modification. On pourra par exemple ajouter une quantité comprise entre  $0,87 \times S_{\text{BET}}$  et  $1 \times S_{\text{BET}}$ .

$S_{\text{BET}}$  est déterminée par adsorption d'azote en application de la méthode Brunauer-Emmet-Teller qui a été décrite dans J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, p.309. Le principe de cette méthode est décrite aussi dans ASTM D3663-03. On peut utiliser l'appareil Flowsorb II 2300 de Shimadzu pour déterminer la surface spécifique BET. Celle-ci est déterminée de façon automatisée à l'aide d'un appareil Tristar II 3020 de Micromeritics sur des échantillons en se conformant aux indications préconisées par le constructeur. Les échantillons sont préalablement traités sous vide pendant 15 min à  $300^\circ\text{C}$ . La

mesure se fait sur 5 points dans la gamme de pressions relatives  $p/p_0$  allant de 0 à 0,3 inclus. Temps d'équilibre pour chaque point : 5 secondes.

**S'agissant du revêtement**, celui-ci est déposé sur un support sur lequel il est appliqué pour protéger le support contre les rayonnements UV et/ou contre les agressions mécaniques, par exemple les rayures. Le support peut être notamment métallique ou plastique. L'invention est relative aussi à un support sur lequel est déposé le revêtement obtenu à partir de la composition de peinture selon l'invention.

- 5 Pour déposer le revêtement sur le support, on forme un film de la composition de peinture à la surface du support et on laisse sécher celle-ci, ce par quoi le film forme le revêtement qui protège le support. Dans le cas d'une composition de peinture comprenant un composant (a) et un composant (b), le revêtement n'est obtenu qu'après séchage et réaction chimique entre le polymère (a) et l'agent réticulant (b). Selon les
- 15 caractéristiques de la composition de peinture, en particulier de ses caractéristiques rhéologiques, celle-ci peut être appliquée à l'aide d'un pinceau ou d'un rouleau, ou bien peut être appliquée par pulvérisation. Selon la nature des ingrédients, la réaction chimique peut avoir lieu à une température comprise entre la température ambiante (par ex. 20°C) et 150°C. Dans le cas où la réaction a lieu à une température supérieure
- 20 à la température ambiante, on peut chauffer la composition, par exemple à l'aide d'un pistolet chauffant.

Le support peut également être une couche de fond (appelée aussi couche de base ou "base coat" en Anglais). La couche de fond apporte les effets visuels (couleur, motifs, iridescence,...). Le revêtement a pour fonction de protéger, tout en laissant visible, la

25 couche de fond. Le support métallique peut être notamment en acier ou en aluminium. Ce support peut être une tôle d'acier faisant partie d'une carrosserie d'un véhicule automobile.

- 30 Selon un mode particulier, le revêtement est intégré dans une structure multicouche comprenant dans l'ordre :
- un support métallique éventuellement traité chimiquement ;
  - éventuellement une couche d'électrodéposition pouvant être déposée par voie cathodique ;
  - 35 - éventuellement une couche de primaire d'adhésion ;
  - une couche de fond ;
  - le revêtement protecteur comprenant les particules d'oxyde de cérium obtenu à partir de la composition de peinture selon l'invention.

Selon un mode de réalisation, la structure comprend une couche d'électrodéposition et une couche de primaire d'adhésion.

- 5 La fonction de la couche d'électrodéposition (primaire anticorrosion) est la protection du support métallique contre la corrosion. La fonction de la couche de primaire d'adhésion est d'améliorer l'adhésion entre les deux couches qui sont en contact direct avec la couche de primaire d'adhésion.
- 10 L'épaisseur du revêtement protecteur, ainsi que de la couche primaire d'adhésion et de la couche du fond, peut généralement être comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ , plus particulièrement entre 2 et 50  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur de la couche d'électrodéposition peut être comprise entre 0,1 et 2  $\mu\text{m}$ .
- 15 Les particules d'oxyde de cérium étant telles qu'elles n'affectent pas la transmission de la lumière, il est possible d'obtenir un revêtement transparent permettant de voir nettement le support. On peut obtenir un revêtement présentant une transparence supérieure ou égale à 90%, cette transparence étant déterminée par mesure de la transmission totale à 550 nm après application d'un film de 100  $\mu\text{m}$  de la composition
- 20 de peinture sur une plaque de verre et séchage de celui-ci. De même, on peut obtenir un revêtement présentant un haze inférieur ou égal à 20%, le haze étant déterminé après application d'un film de 100  $\mu\text{m}$  de la composition de peinture sur une plaque de verre et séchage de celui-ci, et étant calculé par la formule suivante :
- $$\text{haze (\%)} = [\% \text{ transmission diffuse} / \% \text{ transmission totale}]$$
- 25 formule dans laquelle la transmission totale et la transmission diffuse sont mesurées à 550 nm.
- Pour la mesure de la transmission totale et de la transmission diffuse, on obtient le film après application sur une plaque de verre de la composition de peinture et on contrôle
- 30 son épaisseur à l'aide d'un applicateur automatique. L'épaisseur est mesurée immédiatement après application. Puis, après réaction et séchage, la transmission totale et la transmission diffuse sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV équipé d'une sphère d'intégration.
- 35 **Utilisation de la suspension d'oxyde de cérium.** La suspension aqueuse d'oxyde de cérium ainsi que les particules d'oxyde de cérium décrites précédemment peuvent être utilisées dans la préparation de la composition de peinture formulée en phase aqueuse. La suspension d'oxyde de cérium ainsi que les particules d'oxyde de cérium décrites

précédemment peuvent être utilisées comme additifs anti-UV dans cette composition de peinture et/ou comme additif apportant une protection contre les agressions mécaniques, par exemple les rayures.

## 5 Exemples

### Exemple 1 : préparation d'une suspension colloïdale de $\text{CeO}_2$ avec $d_{50}=25$ nm (selon l'invention)

10 Une solution de nitrate de cérium est préparée par addition de 271,5 g d'une solution de nitrate de cérium trivalent (concentration 2,88 M ; densité  $d=1,714$ ), de 42,5 g de solution d' $\text{HNO}_3$  à 68% et de 8,34 g de solution de nitrate de cérium tétravalent (concentration 1,33M ; densité  $d=1,440$ ). Cette solution dont le rapport molaire  $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}_{\text{total}}$  est égal à 1/60, est chargée dans un réservoir semi-fermé, puis dégazée sous vive agitation et sous bullage d'azote pendant 2 h.

15 Une solution d'ammoniaque diluée est préparée par ajout de 171,5 g d'ammoniaque à 28% et de 1614,1 g d'eau. Cette solution est placée dans un réacteur de 2,5 l semi-fermé, puis mise sous agitation à 400 tr/min sous bullage d'azote pendant 2 h.

20 La solution de nitrate de cérium préparée ci-dessus est ensuite ajoutée en 30 min à la solution d'ammoniaque sous la même agitation et sous balayage d'azote. Le mélange réactionnel est ensuite monté en température à 83°C en 45 min, puis maintenu à cette température pendant 4 h sous la même agitation et sous balayage d'azote.

25 A l'issue de ce traitement thermique, le mélange est refroidi, puis acidifié jusqu'à un pH = 2 par ajout d'acide nitrique à 68%. Le balayage d'azote est arrêté puis la suspension et lavée par une série de centrifugation et repulpage avec de l'eau permutée, jusqu'à obtention d'une suspension ajustée à 25% en poids ayant un pH de 5,3 et une conductivité de 0,5 mS/cm.

30 Une partie de la suspension est séchée à l'étuve à 200°C afin d'obtenir une poudre pour l'analyse aux rayons X (DRX). Le diffractogramme X de cette poudre a la signature du  $\text{CeO}_2$  cristallisé (fiche ASTM 34-394). La taille moyenne de la zone de cohérence calculée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à  $2\theta = 28,6^\circ$ ;  $47,5^\circ$  et  $56,4^\circ$  selon la formule de Scherrer donne 11 nm (appareil utilisé : diffractomètre PANalytical, modèle X'Pert PRO MPD). Les valeurs  $s$  de correction instrumentale sont les suivantes à ces angles :

$$28,6^\circ \quad s=0,070$$

$$47,5^\circ \quad s=0,066$$

$$56,4^\circ \quad s=0,066$$

La surface BET déterminée par adsorption d'azote est de 93,1 m<sup>2</sup>/g ce qui donne une taille moyenne des particules de 9 nm. On a de plus déterminé sur les clichés MET les valeurs de  $d_{\text{MET}}$  et de  $S_{\text{MET}}$  :  $d_{\text{MET}} = 8,9 \text{ nm}$  ;  $S_{\text{MET}} = 2,9 \text{ nm}$  (32,6%).

5 La taille des particules secondaires est mesurée à partir d'un granulomètre laser Zetasizer Nano ZS de la société Malvern en prenant comme référence un indice optique de 2,2 pour le CeO<sub>2</sub> dans l'eau. Le  $d_{50}$  de la suspension est de 25,0 nm. L'indice de dispersion  $\sigma/m$  s'établit à 0,37 ( $d_{16}$  18,4 nm ;  $d_{50}$  25,0 nm ;  $d_{84}$  36,9 nm).

10 **Exemple 2 : préparation d'une suspension colloïdale de particules de CeO<sub>2</sub> 10 nm fonctionnalisées par du PAA (selon l'invention)**

On pèse 200 g de la suspension à 25% en poids de l'ex. 1 et on ajoute 300 g d'eau pour obtenir 500 g d'une suspension à 10% en poids. On prépare parallèlement 500 g d'une solution aqueuse contenant 4 g d'acide polyacrylique (ou PAA) ayant une masse moléculaire de 1800 g/mol (Aldrich). La suspension de CeO<sub>2</sub> est ajoutée à la solution aqueuse de PAA sous vive agitation, puis maintenue sous agitation pendant 15 min supplémentaires. Cette suspension est ensuite centrifugée et le surnageant est éliminé. Le gâteau de centrifugation obtenu est ensuite redispersé dans de l'eau permutée et ajusté jusqu'à un pH=8 avec de l'ammoniaque 28% de telle sorte que l'on obtienne une suspension à 25% à pH=8. La taille des particules de la suspension est déterminée à partir d'un granulomètre laser Zetasizer Nano ZS de la société Malvern en prenant un indice optique de 2,2 pour le CeO<sub>2</sub> dans l'eau. La suspension présente un  $d_{50}=50 \text{ nm}$  et un indice de dispersion  $\sigma/m$  de 0,34 ( $d_{16}$  35,7 nm ;  $d_{50}$  50,0 nm ;  $d_{84}$  70 nm).

25 **Exemple 3 : préparation d'une suspension colloïdale de CeO<sub>2</sub> avec  $d_{50}=112 \text{ nm}$  (comparatif)**

On utilise le même procédé qu'à l'exemple 1 pour préparer une suspension d'oxyde de cérium présentant un  $d_{50}$  plus élevé. La taille des cristallites telle que déterminée par diffraction X est de 99 nm.

30 **Exemple 4: préparation d'une composition de peinture selon l'invention**

On utilise une peinture commerciale de marque Ripolin (blanc mat) présentant un extrait sec de 54,6% (déterminé après chauffage une nuit en étuve à 100°C). Sous agitation magnétique dans un flacon en verre de 60 ml, on mélange à température ambiante la suspension à la peinture commerciale à l'aide d'un barreau aimanté.

La composition dans laquelle est dispersé l'oxyde de cérium est ensuite déposée sous forme d'un film mince à l'aide d'un applicateur doctor blade Elcometer en utilisant une vitesse de dépôt de 2. On laisse ensuite le film sécher et on mesure les coordonnées L, a et b sur le film à l'aide d'un colorimètre. Chaque mesure est réalisée 3 fois à l'aide d'un colorimètre et la valeur de b retenu est la moyenne géométrique des 3 mesures. On a déterminé de façon identique les coordonnées L, a et b sur un film de la peinture Ripolin sans additif (référence).

**Tableau II**

| composition<br>acrylique                               | liquide | % additif            | L       | a       | b      | $\Delta b$ |
|--------------------------------------------------------|---------|----------------------|---------|---------|--------|------------|
| peinture commerciale Ripolin (réf.)                    |         | 0                    | 90,8746 | -0,6441 | 1,5345 | /          |
| réf. avec la suspension de l'exemple 1 (invention)     |         | 1% de $\text{CeO}_2$ | 90,7036 | -0,674  | 1,6304 | +0,096     |
| réf. avec la suspension de Rhodigard W200 (comparatif) |         | 1% de $\text{CeO}_2$ | 90,5858 | -0,9172 | 2,9295 | +1,395     |

La figure 4/4 illustre une évolution de la différence  $\Delta b$  en fonction de la proportion en poids de l'oxyde de cérium de l'exemple 1 ou bien d'un oxyde de cérium commercial (Rhodigard W200). On constate que la différence  $\Delta b$  reste inférieure à 1 avec la suspension de l'exemple 1.

#### **Exemple 5 : mesures de la transparence du revêtement protecteur**

On mesure la transparence d'un film d'une composition acrylique servant de témoin à l'aide d'un spectrophotomètre. Pour cela, on forme un film de la composition acrylique à la surface d'une lame de verre de microscope à l'aide d'un applicateur automatique. Le film est séché à l'air ambiant 24 h et on réalise ensuite un spectre de transmission totale et de transmission diffuse à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer lambda 900, équipé d'une sphère d'intégration. La mesure se fait entre 280 et 600 nm avec un pas de 1 nm.

On relève le pourcentage de transmission totale (TT) à la longueur d'onde de 550 nm pour un film de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et pour un film de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. On fait les mêmes mesures sur un film de la composition acrylique sans additif (référence).

**Tableau III**

| exemple                                           | diamètre moyen DLS (nm) |                           | d <sub>DRX</sub> (nm) | TT (%) à 550 nm  |                   | seuil de coupure (nm) |
|---------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------|-------------------|-----------------------|
|                                                   | en nombre               | en volume d <sub>50</sub> |                       | épaisseur 50 µm* | épaisseur 100 µm* |                       |
| formulation acrylique sans additif anti-UV (réf.) | /                       | /                         | /                     | 92%              | 91%               | 300                   |
| réf. + 1% CeO <sub>2</sub> exemple 1 (invention)  | 19                      | 25                        | 11                    | 91%              | 91%               | 344                   |
| réf. + 1% CeO <sub>2</sub> exemple 3 (comparatif) | 85                      | 112                       | 99                    | 89%              | 88%               | 360                   |

\* épaisseur du film après application de la formulation

5 On peut ainsi calculer le haze en %.

**Tableau IV**

|                                      | TT (%) | TD (%) | haze (%) |
|--------------------------------------|--------|--------|----------|
| réf.                                 | 91%    | 5%     | 5%       |
| réf. + 1% CeO <sub>2</sub> exemple 1 | 91%    | 15%    | 16%      |
| réf. + 1% CeO <sub>2</sub> exemple 2 | 91%    | 19%    | 20%      |
| réf. + 1% CeO <sub>2</sub> exemple 3 | 88%    | 60%    | 68%      |

\* TT : transmission totale ; TD : transmission diffuse

On constate l'oxyde de cérium selon l'invention apporte peu de haze au revêtement.

## REVENDICATIONS

1. Composition de peinture formulée en phase aqueuse comprenant des particules monocristallines d'oxyde de cérium éventuellement fonctionnalisées par de l'acide polyacrylique (PAA) comprenant de 15 à 60, de préférence de 20 à 30, motifs acide acrylique polymérisés, la valeur moyenne de la taille des particules déterminée par la technique de diffraction des rayons X ( $d_{DRX}$ ) étant comprise entre 8 et 20 nm, plus particulièrement entre 10 et 20 nm, encore plus particulièrement entre 10 et 15 nm.
2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle la proportion en particules d'oxyde de cérium éventuellement fonctionnalisées est comprise entre 0,5 et 5,0% en poids, cette proportion étant calculée par rapport à l'ensemble de la composition de peinture.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle les particules d'oxyde de cérium sont susceptibles d'être obtenues par le procédé comprenant les étapes suivantes :
- (a) on met en contact une solution d'un sel de  $Ce^{III}$  qui comprend en outre du  $Ce^{IV}$ , avec une base, ce par quoi on obtient un précipité;
  - (b) on chauffe le milieu obtenu à l'étape précédente sous atmosphère inerte à une température comprise entre 60 et 95°C, au moins une des étapes (a) ou (b) étant conduite en présence d'ions nitrates;
  - (c) on effectue successivement mais dans un ordre quelconque une acidification et un lavage du milieu ainsi obtenu.
4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 dans laquelle les particules d'oxyde de cérium sont susceptibles d'être obtenues par le procédé comprenant les étapes suivantes :
- (a) on met en contact sous atmosphère inerte une solution acide formée à partir de nitrate de  $Ce^{III}$ , de nitrate de  $Ce^{IV}$ , avec une solution d'ammoniaque, ce par quoi on obtient un précipité;
  - (b) on chauffe le milieu obtenu à l'étape précédente sous atmosphère inerte à une température comprise entre 60 et 95°C;
  - (c) on effectue successivement mais dans un ordre quelconque une acidification et un lavage du milieu ainsi obtenu.

5. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle les particules d'oxyde de cérium présentent un diamètre moyen  $d_{MET}$  compris entre 8 et 20 nm, plus particulièrement entre 10 et 20 nm, encore plus particulièrement entre 10 et 15 nm, et un écart-type  $S_{MET}$  inférieur à 35% dudit diamètre moyen,  $d_{MET}$  et  $S_{MET}$  étant calculés à partir d'une distribution de diamètres des particules déterminés à l'aide de la microscopie électronique par transmission (MET).

6. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le PAA est sous forme acide ou basique ou bien en partie sous forme acide et basique.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6 préparée à partir d'une suspension aqueuse pour laquelle la distribution en volume des diamètres des particules obtenue à l'aide de la technique de diffusion dynamique de la lumière présente un diamètre médian  $d_{50}$  compris :

- entre 20 et 40 nm en l'absence de tout stabilisant organique dans la suspension aqueuse ;
- entre 30 et 70 nm lorsque les particules sont fonctionnalisées par le PAA.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7 préparée à partir d'une suspension aqueuse pour laquelle la distribution en volume des diamètres des particules obtenue à l'aide de la technique de diffusion dynamique de la lumière présente un indice de dispersion  $\sigma/m < 0,6$ , de préférence  $< 0,5$ ,  $\sigma/m$  étant défini par la formule :

$$\sigma/m = (d_{84} - d_{16})/2 d_{50}$$

dans laquelle :

- $d_{84}$  est le diamètre des particules pour lequel 84% des particules ont un diamètre inférieur à  $d_{84}$  ;
- $d_{16}$  est le diamètre des particules pour lequel 16% des particules ont un diamètre inférieur à  $d_{16}$ .

9. Composition de peinture selon l'une des revendications précédentes obtenue par mélange d'un composant (a) comprenant un polymère (a) porteur de groupes fonctionnels pouvant être choisis parmi les groupes suivants : hydroxyle, carbamate, carboxylique, isocyanate, carboxylate, amine primaire, amine secondaire, amide, urée, uréthane ou époxyde et d'un composant (b) comprenant un agent réticulant (b) porteur de groupes fonctionnels qui peuvent réagir avec les groupes fonctionnels du polymère (a).

10. Composition de peinture selon la revendication 9 dans laquelle le polymère (a) est une résine polyol et l'agent réticulant (b) est un polyisocyanate.

11. Composition de peinture selon l'une quelconque des revendications caractérisée en ce que :

- la proportion en poids dans la composition en oxyde de cérium fonctionnalisé ou non-fonctionnalisé est d'au plus 5% ;
- la différence  $\Delta b$  entre la coordonnée  $b$  de la composition de peinture et la coordonnée  $b$  d'une composition comprenant les mêmes ingrédients et dans les mêmes quantités que la composition de peinture mais ne contenant pas d'oxyde de cérium est inférieure ou égale à 1,0,

la coordonnée  $b$  étant déterminée dans le système CIEL\*a\*b\* et correspondant à la moyenne géométrique de trois mesures de  $b$  effectuées après séchage d'un film de composition ayant une épaisseur de 120  $\mu\text{m}$ .

12. Support sur lequel est déposé un revêtement obtenu à partir de la composition de peinture selon l'une des revendications 1 à 11.

13. Support selon la revendication 12 dans lequel le support est métallique ou bien est une couche de fond.

14. Support selon l'une des revendications 12 ou 13 dans lequel le revêtement est transparent et permet de voir nettement le support.

15. Revêtement obtenu à partir de la composition de peinture selon l'une des revendications 1 à 11.

16. Revêtement selon la revendication 15 obtenu à partir d'une composition de peinture selon la revendication 9 ou 10 pour laquelle le polymère (a) et l'agent réticulant (b) ont réagi.

17. Revêtement selon l'une des revendications 15 ou 16 présentant une transparence supérieure ou égale à 90%, cette transparence étant déterminée par mesure de la transmission totale à 550 nm après application d'un film de 100  $\mu\text{m}$  de la composition de peinture sur une plaque de verre et séchage de celui-ci.

18. Structure multicouche comprenant dans l'ordre :

- un support métallique éventuellement traité chimiquement ;
- éventuellement une couche d'électrodéposition pouvant être déposée par voie cathodique ;
- éventuellement une couche de primaire d'adhésion ;

- une couche de fond ;
- un revêtement protecteur comprenant des particules d'oxyde de cérium, tel que défini à l'une des revendications 15 à 17.

5 19. Utilisation d'une suspension aqueuse de particules monocristallines d'oxyde de cérium éventuellement fonctionnalisées par de l'acide polyacrylique (PAA) comprenant de 15 à 60, de préférence de 20 à 30, motifs acide acrylique polymérisés, la valeur moyenne de la taille des particules déterminée par la technique de diffraction des rayons X ( $d_{DRX}$ ) étant comprise entre 8 et 20 nm, plus  
10 particulièrement entre 10 et 20 nm, encore plus particulièrement entre 10 et 15 nm telles que décrites à l'une des revendications 1 à 8 dans la préparation d'une composition de peinture formulée en phase aqueuse comprenant un polymère (a) porteur de groupes fonctionnels pouvant être choisis parmi les groupes suivants : hydroxyle, carbamate, carboxylique, isocyanate, carboxylate, amine primaire, amine  
15 secondaire, amide, urée, uréthane ou époxyde et d'un composant (b) comprenant un agent réticulant (b) porteur de groupes fonctionnels qui peuvent réagir avec les groupes fonctionnels du polymère (a).

20 20. Utilisation selon la revendication 19 dans laquelle le polymère (a) est une résine polyol et l'agent réticulant (b) est un polyisocyanate.

1/2

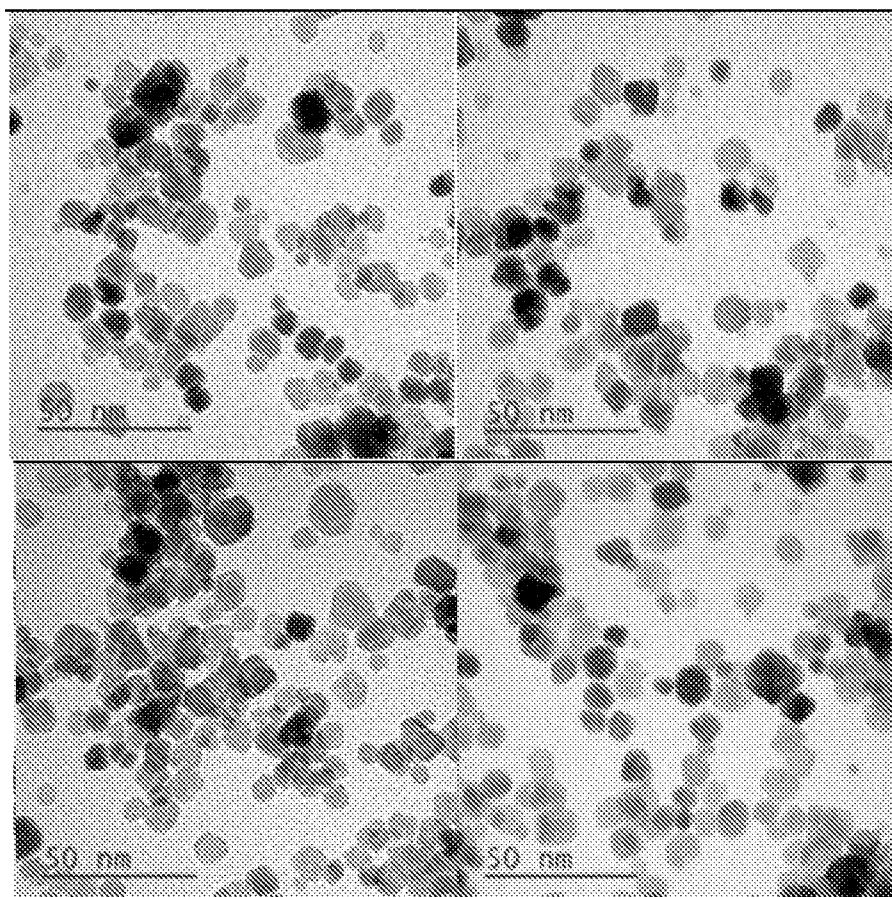
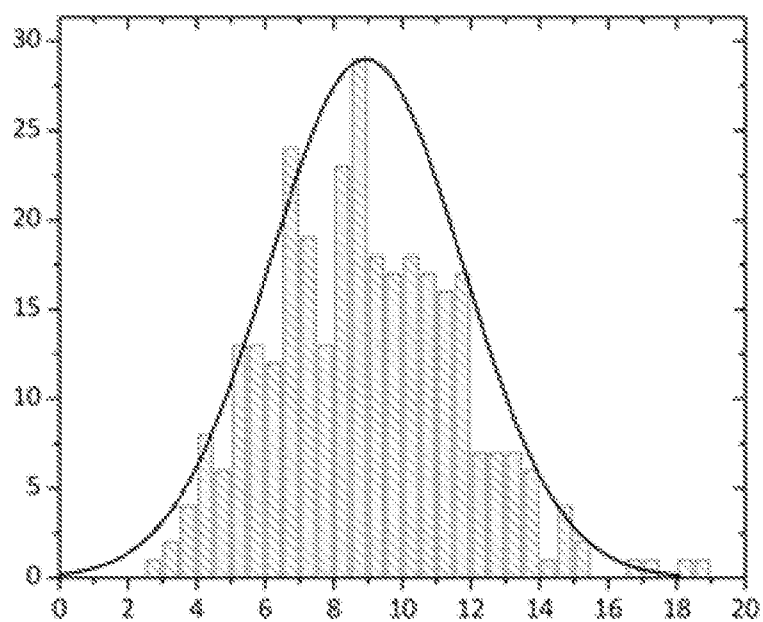
**Fig. 1/4****Fig. 2/4**

Fig. 3/4

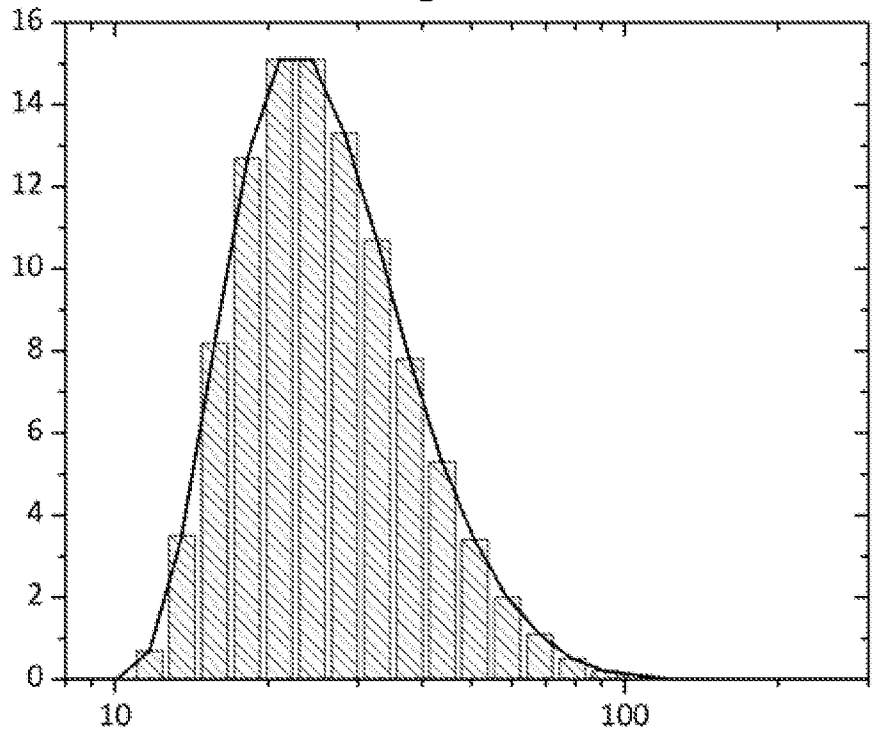
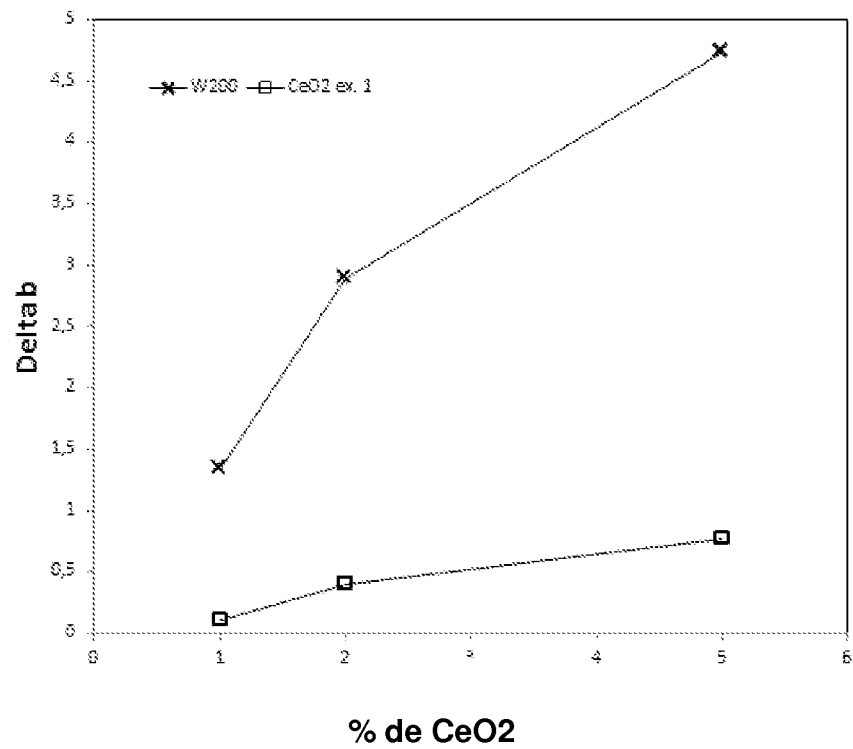


Fig. 4/4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2017/050359

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09D5/02 C09D7/12 C09D175/04 C08K3/22  
ADD.

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D C08K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 2006/072743 A2 (RHODIA CHIMIE SA [FR];<br>CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; BERRET<br>JEAN-FRANCO) 13 July 2006 (2006-07-13)                  | 1-8                   |
| Y         | page 18 - page 19; tables 2-3<br>claims 1,21                                                                                                | 9-20                  |
| X         | DE 10 2009 040868 A1 (BAYER<br>MATERIALSCIENCE AG [DE])<br>10 March 2011 (2011-03-10)<br>claims 1,3,6,11                                    | 1-20                  |
| Y         | WO 2009/077412 A2 (AKZO NOBEL NV [NL]; VAN<br>LARE CORNELIS ELIZABETH JO [NL];<br>VENDERBOSCH R) 25 June 2009 (2009-06-25)<br>claims 1,6,12 | 1-8                   |
|           | -----<br>-/-                                                                                                                                |                       |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2017

Date of mailing of the international search report

11/05/2017

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Mill, Sibel

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2017/050359

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                               |                       |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                            | Relevant to claim No. |
| Y                                                    | WO 2008/043703 A2 (RHODIA OPERATIONS [FR];<br>CRINIERE GUILLAUME [FR])<br>17 April 2008 (2008-04-17)<br>page 10 - page 11; example 1<br>claims 1,11<br>-----                                  | 1-20                  |
| Y                                                    | WO 03/072663 A2 (RHODIA ELECT & CATALYSIS<br>[FR]; BOUSSEAU JEAN-NOEL [FR]; ECHALIER<br>BRUNO) 4 September 2003 (2003-09-04)<br>page 2, line 24 - page 3, line 18<br>claims 1,6,8,13<br>----- | 1-20                  |
| Y                                                    | EP 0 208 580 A1 (RHONE POULENC SPEC CHIM<br>[FR]) 14 January 1987 (1987-01-14)<br>claims 1,4-6<br>-----                                                                                       | 1-20                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/050359

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)                                                                                                                                                                                                                       | Publication<br>date                                                                                                                                                                |
|-------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| WO 2006072743 A2                          | 13-07-2006          | CN 101128546 A<br>EP 1858989 A2<br>ES 2562407 T3<br>JP 5213454 B2<br>JP 2008527100 A<br>KR 20070086985 A<br>US 2009163639 A1<br>WO 2006072743 A2                                                                                                 | 20-02-2008<br>28-11-2007<br>04-03-2016<br>19-06-2013<br>24-07-2008<br>27-08-2007<br>25-06-2009<br>13-07-2006                                                                       |
| DE 102009040868 A1                        | 10-03-2011          | NONE                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                    |
| WO 2009077412 A2                          | 25-06-2009          | NONE                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                    |
| WO 2008043703 A2                          | 17-04-2008          | CN 101522567 A<br>CN 102627310 A<br>EP 2081871 A2<br>FR 2906800 A1<br>JP 5586229 B2<br>JP 2010505735 A<br>KR 20090064566 A<br>KR 20120030575 A<br>KR 20130045954 A<br>KR 20130140228 A<br>TW 200831412 A<br>US 2010072417 A1<br>WO 2008043703 A2 | 02-09-2009<br>08-08-2012<br>29-07-2009<br>11-04-2008<br>10-09-2014<br>25-02-2010<br>19-06-2009<br>28-03-2012<br>06-05-2013<br>23-12-2013<br>01-08-2008<br>25-03-2010<br>17-04-2008 |
| WO 03072663 A2                            | 04-09-2003          | AT 496101 T<br>AU 2003222945 A1<br>CA 2477461 A1<br>CN 1643086 A<br>DK 1478705 T3<br>EP 1478705 A2<br>ES 2359960 T3<br>FR 2836479 A1<br>JP 2006505631 A<br>KR 20040101249 A<br>US 2005182171 A1<br>WO 03072663 A2                                | 15-02-2011<br>09-09-2003<br>04-09-2003<br>20-07-2005<br>16-05-2011<br>24-11-2004<br>30-05-2011<br>29-08-2003<br>16-02-2006<br>02-12-2004<br>18-08-2005<br>04-09-2003               |
| EP 0208580 A1                             | 14-01-1987          | AU 578368 B2<br>DE 3668315 D1<br>EP 0208580 A1<br>FR 2583736 A1<br>JP H0519488 B2<br>JP S6236022 A<br>US 5344588 A                                                                                                                               | 20-10-1988<br>22-02-1990<br>14-01-1987<br>26-12-1986<br>16-03-1993<br>17-02-1987<br>06-09-1994                                                                                     |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050359

| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. C09D5/02 C09D7/12 C09D175/04 C08K3/22<br>ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                     |                                                                                                                                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                     |                                                                                                                                             |
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>C09D C08K                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                     |                                                                                                                                             |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                     |                                                                                                                                             |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                     |                                                                                                                                             |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                     |                                                                                                                                             |
| Catégorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                      | no. des revendications visées                                                                                                               |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | WO 2006/072743 A2 (RHODIA CHIMIE SA [FR];<br>CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; BERRET<br>JEAN-FRANCO) 13 juillet 2006 (2006-07-13)                       | 1-8                                                                                                                                         |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | page 18 - page 19; tableaux 2-3<br>revendications 1,21                                                                                              | 9-20                                                                                                                                        |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | DE 10 2009 040868 A1 (BAYER<br>MATERIALSCIENCE AG [DE])<br>10 mars 2011 (2011-03-10)<br>revendications 1,3,6,11                                     | 1-20                                                                                                                                        |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | WO 2009/077412 A2 (AKZO NOBEL NV [NL]; VAN<br>LARE CORNELIS ELIZABETH JO [NL];<br>VENDERBOSCH R) 25 juin 2009 (2009-06-25)<br>revendications 1,6,12 | 1-8                                                                                                                                         |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | -----<br>-/-                                                                                                                                        |                                                                                                                                             |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                     |                                                                                                                                             |
| * Catégories spéciales de documents cités:<br><div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> |                                                                                                                                                     |                                                                                                                                             |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">28 avril 2017</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                     | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">11/05/2017</div> |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                     | Fonctionnaire autorisé<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Mill, Sibel</div>                                          |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                                                                                                         |                               |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                          | no. des revendications visées |
| Y                                               | WO 2008/043703 A2 (RHODIA OPERATIONS [FR];<br>CRINIERE GUILLAUME [FR])<br>17 avril 2008 (2008-04-17)<br>page 10 - page 11; exemple 1<br>revendications 1,11<br>-----                                    | 1-20                          |
| Y                                               | WO 03/072663 A2 (RHODIA ELECT & CATALYSIS<br>[FR]; BOUSSEAU JEAN-NOEL [FR]; ECHALIER<br>BRUNO) 4 septembre 2003 (2003-09-04)<br>page 2, ligne 24 - page 3, ligne 18<br>revendications 1,6,8,13<br>----- | 1-20                          |
| Y                                               | EP 0 208 580 A1 (RHONE POULENC SPEC CHIM<br>[FR]) 14 janvier 1987 (1987-01-14)<br>revendications 1,4-6<br>-----                                                                                         | 1-20                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050359

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| WO 2006072743                                   | A2 | 13-07-2006             | CN 101128546 A                          | 20-02-2008             |
|                                                 |    |                        | EP 1858989 A2                           | 28-11-2007             |
|                                                 |    |                        | ES 2562407 T3                           | 04-03-2016             |
|                                                 |    |                        | JP 5213454 B2                           | 19-06-2013             |
|                                                 |    |                        | JP 2008527100 A                         | 24-07-2008             |
|                                                 |    |                        | KR 20070086985 A                        | 27-08-2007             |
|                                                 |    |                        | US 2009163639 A1                        | 25-06-2009             |
|                                                 |    |                        | WO 2006072743 A2                        | 13-07-2006             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| DE 102009040868                                 | A1 | 10-03-2011             | AUCUN                                   |                        |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 2009077412                                   | A2 | 25-06-2009             | AUCUN                                   |                        |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 2008043703                                   | A2 | 17-04-2008             | CN 101522567 A                          | 02-09-2009             |
|                                                 |    |                        | CN 102627310 A                          | 08-08-2012             |
|                                                 |    |                        | EP 2081871 A2                           | 29-07-2009             |
|                                                 |    |                        | FR 2906800 A1                           | 11-04-2008             |
|                                                 |    |                        | JP 5586229 B2                           | 10-09-2014             |
|                                                 |    |                        | JP 2010505735 A                         | 25-02-2010             |
|                                                 |    |                        | KR 20090064566 A                        | 19-06-2009             |
|                                                 |    |                        | KR 20120030575 A                        | 28-03-2012             |
|                                                 |    |                        | KR 20130045954 A                        | 06-05-2013             |
|                                                 |    |                        | KR 20130140228 A                        | 23-12-2013             |
|                                                 |    |                        | TW 200831412 A                          | 01-08-2008             |
|                                                 |    |                        | US 2010072417 A1                        | 25-03-2010             |
|                                                 |    |                        | WO 2008043703 A2                        | 17-04-2008             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 03072663                                     | A2 | 04-09-2003             | AT 496101 T                             | 15-02-2011             |
|                                                 |    |                        | AU 2003222945 A1                        | 09-09-2003             |
|                                                 |    |                        | CA 2477461 A1                           | 04-09-2003             |
|                                                 |    |                        | CN 1643086 A                            | 20-07-2005             |
|                                                 |    |                        | DK 1478705 T3                           | 16-05-2011             |
|                                                 |    |                        | EP 1478705 A2                           | 24-11-2004             |
|                                                 |    |                        | ES 2359960 T3                           | 30-05-2011             |
|                                                 |    |                        | FR 2836479 A1                           | 29-08-2003             |
|                                                 |    |                        | JP 2006505631 A                         | 16-02-2006             |
|                                                 |    |                        | KR 20040101249 A                        | 02-12-2004             |
|                                                 |    |                        | US 2005182171 A1                        | 18-08-2005             |
|                                                 |    |                        | WO 03072663 A2                          | 04-09-2003             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| EP 0208580                                      | A1 | 14-01-1987             | AU 578368 B2                            | 20-10-1988             |
|                                                 |    |                        | DE 3668315 D1                           | 22-02-1990             |
|                                                 |    |                        | EP 0208580 A1                           | 14-01-1987             |
|                                                 |    |                        | FR 2583736 A1                           | 26-12-1986             |
|                                                 |    |                        | JP H0519488 B2                          | 16-03-1993             |
|                                                 |    |                        | JP S6236022 A                           | 17-02-1987             |
|                                                 |    |                        | US 5344588 A                            | 06-09-1994             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |