

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11) N° de publication : **2 917 410**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : **07 04174**

51) Int Cl⁸ : **C 07 D 249/04 (2006.01)**, G 11 B 7/245, C 09 B 45/00,
67/08, 67/22, C 09 D 5/26, B 82 B 3/00

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 12.06.07.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.12.08 Bulletin 08/51.

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

60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71) Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS Etablissement
public à caractère industriel et commercial — FR.*

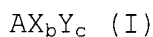
72) Inventeur(s) : LETARD JEAN FRANCOIS, DARO
NATHALIE et AUFFRET SANDIE.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : CABINET SUEUR ET L'HEL-
GOUALCH.

54) **COMPOSE A TRANSITION DE SPIN.**

57) L'invention concerne un matériau constitué par au
moins un composé à transition de spin.
Le composé répond à la formule



dans laquelle A répond à la formule $Fe_{1-m}M_m(R-Trz)_3$;
M est un métal ayant une configuration $3d^4$, $3d^5$, $3d^6$ ou $3d^7$,
autre que Fe; $0 \leq m \leq 1$; R-Trz représente un ligand 1,2,4-tria-
zole portant un substituant R sur l'azote en position 4; R est
un groupe alkyle ou un groupe R^1R^2N - dans lequel R^1 et R^2
représentent chacun indépendamment de l'autre H ou un
radical alkyle; X représente au moins un anion monovalent
ou divalent; Y représente au moins un anion qui a un groupe
chromophore; b et c sont choisis de telle sorte que l'électro-
neutralité du composé (I) soit respectée.

L'invention porte également sur le procédé de prépara-
tion du matériau, et sur son utilisation comme pigment ther-
mochrome, comme support pour le stockage de données,
ou comme limiteur optique.

FR 2 917 410 - A1



La présente invention concerne un matériau comprenant essentiellement un composé à transition de spin, des procédés pour la préparation dudit matériau, ainsi que diverses applications du matériau.

5 Il est connu d'utiliser des composés qui présentent une transition de spin pour diverses applications, notamment pour le stockage d'informations. De tels composés peuvent être notamment des complexes de coordination contenant un ou plusieurs centres métalliques ayant une configuration $3d^4$,
 10 $3d^6$ ou $3d^7$, un ou plusieurs ligands azotés, et un ou plusieurs anions, tels que décrits par exemple dans EP-0 543 465, EP-0 666 561, EP-0 745 986 et EP-0 842 988.

EP-0 543 465 décrit un procédé de préparation de composés à transition de spin et l'utilisation pour le
 15 stockage d'information. Le procédé consiste à mettre en présence d'une part le ligand et d'autre part un sel de fer dans une solution acide, à laisser réagir pour obtenir un précipité, et à récupérer le précipité sous forme de poudre. Pour l'utilisation pour le stockage de données, le complexe
 20 obtenu est préalablement réduit en poudre, pour être déposé sur un support par diverses méthodes. Les composés cités répondent à l'une des formules suivantes :

- $FeL_3(NO_3)_2$ dans laquelle L est un ligand du type 1,2,4-triazole ou 4-amino-1,2,4-triazole associé à l'anion
 25 NO_3^- ;
- $Fe(ATP)_2,5Cl_2$, dans laquelle le ligand ATP est le 4-amino-1,2,4-triazole associé à Fe(II) et à Cl^- ;
- $Fe(TP)_2Cl_2$ dans laquelle le ligand TP est le 1,2,4-triazole, associé à Cl^- ;
- 30 • $[Fe(2\text{-aminométhylpyridine})_3]Cl_2EtOH$, EtOH étant l'éthanol ;
- $[Fe(1,10\text{-phénanthroline})_2](NCS)_2$;
- $[Fe(1\text{-propyltétrazole})_6](BF_4)_2$;
- des complexes d'un métal M associé à un mélange de
 35 plusieurs ligands (choisis parmi R-Trz, les amines NL_2 et les triazolates Trz^- , M étant Fe(II), Fe(III) ou Co(II), R-Trz étant un triazole portant un substituant R, R et L étant un alkyle ou H), et à un anion choisi parmi BF_4^- ,

ClO_4^- , CO_3^{2-} , Br^- , Cl^- , le complexe contenant en outre une quantité définie d'eau.

A l'exception du $[\text{Fe}(1,10\text{-phénanthroline})_2(\text{NCS})_2]$, l'ensemble de ces complexes est de couleur rose dans l'état
5 bas spin (BS), et blanc dans l'état haut spin (HS). La transition est provoquée par chauffage ou refroidissement et a lieu entre -20°C et 100°C . Ils présentent un phénomène d'hystérésis pouvant aller de quelques degrés à quelques dizaines de degrés.

10 EP-0 666 561 décrit des composés à transition de spin, qui répondent à la formule $\text{Fe}(\text{II})(\text{H-Trz})_3(\text{X})_2$ dans laquelle Trz est le 1,2,4-triazole, $(\text{X})_2$ représente l'anion $(\text{BF}_4^-)_2$, $(\text{ClO}_4^-)_2$, $(\text{Br}^-)_2$, $(\text{Cl}^-)_2$ ou $(\text{CO}_3^{2-})_2$. Ces composés
15 présentent deux phases cristallines ayant chacune des transitions de spin associées à un changement de couleur (blanc/rose) et dont les températures $T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$ sont, respectivement, inférieures et supérieures à la température ambiante. Le procédé de préparation est analogue à celui décrit dans EP-0 543 465 ci-dessus.

20 EP-0 745 986 décrit des composés répondant à une formule analogue à celle des composés de EP-0 543 465, dans laquelle M est un ion métallique en configuration d^5 , d^6 ou d^7 , le ligand est un dialkylaminotriazole, l'anion comporte un groupe sulfitoaryle, sulfitoalkyle, sulfito halogénure
25 d'aryle ou d'alkyle. Ces composés particuliers ont une amplitude d'hystérésis supérieure à 70°C , et une région de bistabilité centrée exactement autour de la température ambiante. Lesdits composés sont roses à l'état BS et blancs à l'état HS. Le procédé de préparation des composés décrit
30 de manière très brève est analogue à celui décrit dans EP-0 543 465 ci-dessus.

EP-0 842 988 décrit des composés chimiques à transition de spin et leur utilisation dans des dispositifs d'affichage de dépassement de seuil de température. Les composés sont
35 formés par un réseau constitué par des molécules formées chacune par un complexe métal-ligand et par un anion, et ils comprennent au moins une molécule d'eau liée au ligand par liaison hydrogène. Le métal est choisi parmi ceux qui ont

une configuration d^4 , d^5 , d^6 ou d^7 . Le ligand est le 1,2,4-triazole portant un substituant R comprenant un groupe OH. Les anions sont des dérivés du tosylate et du nitrate. Les composés répondant à cette définition ont une température $T_{1/2\uparrow}$ comprise entre 80 et 95°C et $T_{1/2\downarrow}$ de -170°C. Ils peuvent être utilisés notamment dans des dispositifs destinés à détecter une température de stockage accidentellement élevée (de l'ordre de 80°C) dans des bâtiments de stockage ou des véhicules de transport. Les composés sont préparés en mélangeant un précurseur du centre métallique et un précurseur du ligand, à température ambiante, et en éliminant le solvant par filtration après l'obtention d'un précipité. Le composé est obtenu sous forme pulvérulente.

WO-06/002651 décrit un matériau constitué par des nanoparticules de complexes de Fer, d'un ligand triazole et d'au moins un anion. Ce matériau, du fait de son caractère nanométrique, est particulièrement utile notamment comme pigment thermochrome, ou pour le stockage de données.

Toutefois, tous ces matériaux de l'art antérieur ont une gamme de variations de couleur très limitée puisque, selon leur état de spin, ils sont soit roses ou pourpres, soit blancs.

Le but de la présente invention est de fournir une nouvelle famille de matériaux à transition de spin, dans lesquels le passage d'un état de spin à l'autre provoque un changement de couleur autre que le rose ou le blanc.

La présente invention a par conséquent pour objet un nouveau matériau, des procédés pour l'obtention dudit matériau, ainsi que des applications dudit matériau.

Le matériau selon la présente invention est constitué par au moins un composé répondant à la formule AX_bY_c (I) dans laquelle :

- A répond à la formule $Fe_{1-m}M_m(R-Trz)_3$;
- M est un métal ayant une configuration $3d^4$, $3d^5$, $3d^6$ ou $3d^7$, autre que Fe ;
- $0 \leq m \leq 1$;
- R-Trz représente un ligand 1,2,4-triazole portant un substituant R sur l'azote en position 4 ;

- R est un groupe alkyle ou un groupe R^1R^2N- dans lequel R^1 et R^2 représentent chacun indépendamment de l'autre H ou un radical alkyle ;
- X représente au moins un anion monovalent ou divalent ;
- 5 - Y représente au moins un anion qui a un groupe chromophore ;
- b et c sont choisis de telle sorte que l'électroneutralité du composé (I) soit respectée.

Un composé qui répond à la définition ci-dessus est
10 capable de changer d'état de spin de manière réversible lors d'un réchauffement et lors d'un refroidissement, avec un changement de couleur associé à chaque changement de spin.

Le matériau selon l'invention peut être constitué par un seul composé (I) ayant un ou plusieurs anions colorants
15 différents, ou par un mélange d'au moins deux composés qui répondent à la définition donnée ci-dessus pour (I).

X peut représenter un ou plusieurs anions, de préférence un ou deux anions X^1 et X^2 . Les anions sont choisis parmi les anions monovalents ou les anions
20 divalents. Un anion monovalent peut être choisi parmi BF_4^- , ClO_4^- , Br^- , Cl^- , NO_3^- , $CF_3SO_3^-$ et $CH_3SO_3^-$. Un anion divalent est choisi de préférence parmi SO_4^{2-} et CO_3^{2-} . Comme exemples de mélange d'anions, on peut citer le couple BF_4^- et NO_3^- , le couple Br^- et NO_3^- , le couple Cl^- et NO_3^- .

25 Le choix des ligands R-Trz et des anions X permet de contrôler la transition de spin (notamment le caractère abrupt, la présence d'hystérésis et la position de la transition).

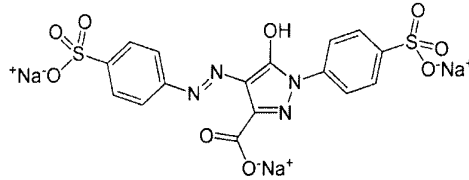
Y représente un ou plusieurs anions chromophores, de
30 préférence un ou deux anions Y^1 et Y^2 .

Un anion Y est choisi de préférence, parmi les anions chromophores qui ont au moins deux cycles aromatiques et au moins un groupe SO_3^- . De tels anions sont fournis notamment par les composés dits "colorants acides" ou "colorants
35 directs" ou "colorants brillants" ou "colorants à mordant".

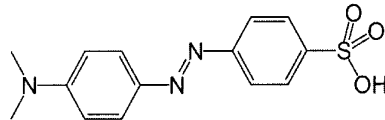
L'anion de ces colorants peut comporter :

- un groupement azoïque, comme par exemple le C. I. Acid Orange 5 qui est le sel monosodique de l'acide 4-[[4-

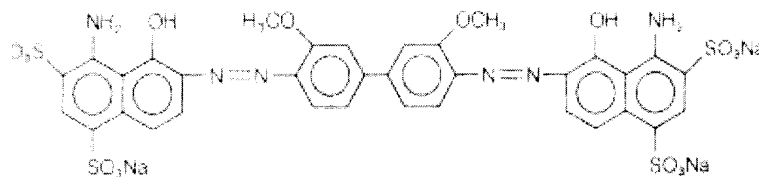
(phénylamino)-phényl]azo]benzènesulfonique, ou l'Acid Yellow 23 qui est la tartrazine, répondant à la formule :



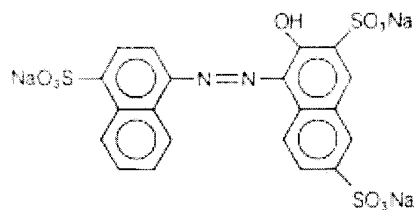
ou le Méthylorange ou Acid Orange 52 (hélianthine) 5 répondant à la formule :



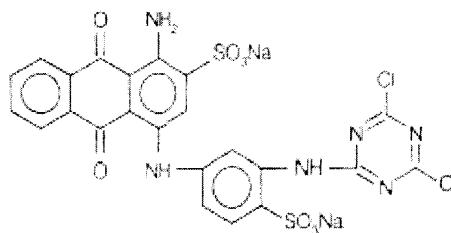
ou divers Direct Scarlet ; ou le C. I. Direct Blue 1, répondant à la formule :



10 ou le C.I. Acid Red 27 répondant à la formule



- un groupement dérivé d'une anthraquinone, par exemple le CI Reactive Blue 4 répondant à la formule :



- un groupement dérivé d'une quinoline (C. I. Acid Yellow 3 ; D&C Yellow n° 30).

Parmi les colorants dits colorants acides, on peut citer, à titre d'exemple, les produits suivants :

5 Acid Black ATT-M, Acid Black 10B (Acid Black 1), Acid Black BG (Acid Black 31), Acid Black BRN, Acid Blue-Black BR (Acid Black 24), Acid Bright Yellow G (Acid Yellow 11), Acid Bright Yellow 2G (Acid Yellow 17), Acid Brown 2R (Acid Brown 14), Acid Brown RL (Acid Brown 2), Acid Corith N-5BL (Acid red 299), Acid Chrome Grey BS (Mordant Black 13), Acid Dark Blue 5R (Acid Blue 113), Acid Dark Blue GR (Acid Blue 120), Acid Green GS (Acid Green 25), Acid Light Red 2G (Acid Red 1), Acid Milling Yellow G (Acid Yellow 117), Acid Navy Blue (Acid Blue 92), Acid Orange GS (Acid Orange 33), Acid Orange 15 II (Acid Orange 7), Acid Red A (Acid red 88), Acid Red B (Acid Red 14), Acid Red G (Acid Red 35 or 1), Acid Red 6B (Acid Violet 35), Acid Scarlet GR (Acid Red 73), Acid Scarlet Moo (Acid Red 73), Acid Scarlet 3R (Acid Red 18), Acid Blue 1 (Patent Blue VF ou Sulfan Blue), Acid Dark, Acid 20 Fuschin, Acid Green, Acid Orange 52 (méthyl orange ou hélianthine), Acid Violet, Acid Yellow 23 (tartrazine).

Parmi les colorants dits colorants directs, on peut citer, à titre d'exemple, les produits suivants :

25 Direct Black TBRN, Direct Black 38, Direct Bordeaux (Direct Red 23), Direct Chrysophenine G (Direct Yellow 12), Direct Copper Blue 2R or 2B (Direct Blue 86), Direct Dark Brown M (Direct Brown 2), Direct Fast Black G (Direct Black 19), Direct Fast Black GF (Direct Black 22), Direct Fast Blue 5B (Direct Blue 86), Direct Fast Green BLL (Direct 30 Green 26), Direct Green B (Direct Green 26), Direct Grey D (Direct Black 17), Direct Pink 12B (Direct Red 31), Direct Scarlet 4BS (Direct Red 23), Direct Sky Blue 5B (Direct Blue 15), Direct Turquoise Blue (Direct Blue 86), Direct Violet, Trypan Blue (Direct Blue 14).

35 Les proportions d'anions X et Y sont telles que la neutralité électronique du composé soit respectée.

La couleur de chaque état de spin du matériau selon l'invention peut être ajustée en choisissant de manière

appropriée le ou les anions X et Y, et en contrôlant leur proportions respectives dans le matériau.

Il est nécessaire que la proportion d'anion colorant Y soit supérieure à un certain seuil afin d'éviter l'obtention
5 d'un composé présentant une couleur rose à l'état bas spin et une couleur blanche à l'état haut spin.

Il est également nécessaire que la proportion d'anion colorant soit inférieure à un certain seuil au-delà duquel les couleurs correspondant à l'état bas spin et à l'état
10 haut spin se distinguent difficilement.

Deux conditions sont à respecter :

1. un rapport molaire c/b (c'est-à-dire (nombre de mole de Y)/(nombre de mole de X) : il est inférieur ou égal à 0,1, et supérieur ou égal à 10^{-5} ;
- 15 2. une concentration limite en anion Y, comprise de manière générale entre 10^{-7} et $5 \cdot 10^{-4}$ mole/L (par exemple pour Patent Blue entre $4 \cdot 10^{-7}$ et $2 \cdot 10^{-4}$ mole/L, et pour la tartrazine, entre $2,2 \cdot 10^{-7}$ et $1,1 \cdot 10^{-4}$ mol/L).

L'homme du métier saura déterminer, par des essais de
20 routine, les limites inférieures et supérieures entre lesquelles la proportion en anion colorant Y doit être maintenue, afin d'obtenir non seulement les couleurs souhaitées, mais également les contrastes nécessaires entre les couleurs du matériau dans son état bas spin et dans son
25 état haut spin, en fonction de l'application envisagée.

Lorsqu'un substituant R est un groupe alkyle, il est choisi de préférence parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone, plus particulièrement de 1 à 4 atomes de carbone. Lorsqu'un substituant R est un groupe R^1R^2N- , R^1
30 et R^2 représentent indépendamment l'un de l'autre de préférence H ou un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, plus particulièrement de 1 à 4 atomes de carbone.

Dans un mode de réalisation particulier, $m = 0$ et le matériau selon l'invention répond à la formule $Fe(R-$
35 $Trz)_3(X)_b(Y)_c$.

Dans un autre mode de réalisation, $m \neq 0$. M joue alors le rôle de dopant du phénomène de transition de spin du composé $Fe_{1-m}M_m(R-Trz)_3(X)_b(Y)_c$. Une augmentation de m diminue

le caractère abrupt de la transition et l'intensité de la couleur correspondant à l'état de bas spin. Comme exemple de métal M, on peut citer les ions Zinc(II), Manganèse(II), Nickel(II), et Cobalt(II).

5 Le matériau selon l'invention est particulièrement intéressant lorsqu'il est sous forme de poudre. Les particules formant la poudre peuvent avoir une dimension nanométrique, micrométrique ou millimétrique.

Selon un mode de réalisation, lorsque le matériau se
10 présente sous la forme de nanoparticules, celles-ci peuvent être enrobées par un film de silice.

Le matériau proposé est obtenu à partir d'une solution contenant le sel de Fe(II) de l'anion X, et un précurseur du ou des anion(s) coloré(s), et éventuellement d'une solution
15 d'un précurseur du métal M dans un solvant ou un mélange de solvants, et d'une solution de ligand R-Trz dans un solvant ou un mélange de solvants.

Dans un premier mode de réalisation, la préparation est effectuée par une synthèse en micelle inverse. Ce type de
20 synthèse permet de préparer des particules de taille nanométrique. Le procédé comprend les étapes suivantes, lorsque $m=0$, c'est-à-dire en l'absence de métal M :

- a) préparation d'une émulsion du type eau dans huile par addition sous agitation énergique d'une composition de
25 type huile à propriétés tensioactives à une solution aqueuse contenant au moins un sel de fer de l'anion X, contenant de l'acide ascorbique et contenant un précurseur de l'anion Y ;
- b) préparation d'une émulsion du type eau dans huile par
30 addition d'une composition de type huile à propriétés tensioactives à une solution aqueuse d'un ligand R-Trz sous agitation énergique ;
- c) mélange des deux émulsions, puis nouvelle agitation énergique, pendant une durée de 1 à 10 min ;
- 35 d) précipitation des nanoparticules par addition d'un solvant qui ne modifie pas la structure des nanoparticules, et qui dénature l'émulsion, par exemple l'éther éthylique ;

e) extraction du précipité par plusieurs cycles "lavage par ledit solvant / centrifugation", puis évaporation dudit solvant.

Pour la préparation d'un matériau comprenant deux types d'anions Y, à savoir Y^1 et Y^2 , la solution aqueuse de l'étape a) comprend à la fois un précurseur de l'anion Y^1 et un précurseur de l'anion Y^2 .

Pour la préparation d'un matériau comprenant deux types d'anions X, à savoir X^1 et X^2 , la solution aqueuse de l'étape a) comprend à la fois un sel de fer de X^1 , et un sel de fer de X^2 .

La composition du type huile à propriétés tensioactives peut être soit une composition obtenue par addition d'un tensioactif à une huile, soit un produit unique ayant à la fois des propriétés de tensioactif et d'huile (tel que les produits commercialisés sous les dénominations Lauropal ®, Tergitol ® ou Ifralan ®).

La dimension des particules formées peut être contrôlée notamment par le choix de la température de réaction et/ou de la durée de mise en contact des deux microémulsions préparées respectivement au cours des étapes a) et b). Toutes choses étant égales par ailleurs, une augmentation de la durée et/ou de la température favorise une augmentation de la dimension des particules finales.

Dans un deuxième mode de réalisation, la préparation est effectuée par une synthèse en microémulsion. Cette synthèse permet également, comme dans le premier mode de réalisation, de préparer des particules de taille nanométrique. Le procédé comprend les étapes suivantes, lorsque $m=0$, c'est-à-dire en l'absence de métal M :

- a. préparation d'une microémulsion du type eau dans huile par addition d'une solution aqueuse d'au moins un sel de fer de l'anion X contenant un précurseur de l'anion colorant Y, à une solution d'un tensioactif dans une huile (n-heptane par exemple), et passage aux ultrasons jusqu'à l'obtention d'une solution limpide ;
- b. préparation d'une microémulsion du type eau dans huile par addition d'une solution aqueuse de ligand (R-Trz) à

une solution d'un tensioactif dans une huile et passage aux ultrasons jusqu'à l'obtention d'une solution limpide ;

c. mélange des deux microémulsions et traitement du mélange
5 par ultrasons jusqu'à l'obtention d'une solution limpide ;

d. précipitation des nanoparticules par addition d'un solvant qui ne modifie pas la structure des nanoparticules, mais qui dénature l'émulsion, par exemple l'éthanol.

10 Pour la préparation d'un matériau comprenant deux types d'anions Y, à savoir Y^1 et Y^2 , la solution aqueuse de l'étape a) comprend à la fois un précurseur de l'anion Y^1 et un précurseur de l'anion Y^2 . Les composés précurseurs de l'anion Y ou des anions Y^1 et Y^2 sont choisis parmi les
15 colorants cités ci-dessus.

Pour la préparation d'un matériau comprenant deux types d'anions X, à savoir X^1 et X^2 , la solution aqueuse de l'étape a) comprend à la fois un sel de fer de X^1 , et un sel de fer de X^2 .

20 Les proportions de solvant, de tensioactif et d'huile requises pour obtenir une microémulsion sont déterminées à partir du diagramme de phase du mélange ternaire. Le diagramme de phase ternaire est disponible dans la littérature pour de nombreux ensembles solvant/huile/tensioactif. La
25 détermination d'un diagramme ternaire particulier est à la portée de l'homme de métier.

Dans les deux modes de préparation des matériaux de l'invention sous forme de nanoparticules, lorsque $m \neq 0$, c'est-à-dire en présence de métal M :

- 30 - lorsqu'un seul anion de type X est souhaité dans le matériau, on prépare une solution aqueuse de sel de M que l'on ajoute à la solution aqueuse de sel de Fe de X, avant la mise en contact avec le mélange "tensioactif+huile" ;
- 35 - lorsque plusieurs anions de type X sont souhaités dans le matériau, on prépare une solution contenant au moins un sel de Fer de l'un des anions X et au moins un sel de M de l'autre anion X.

Dans les deux modes de préparation des matériaux selon l'invention sous forme de nanoparticules, lorsque le matériau recherché est constitué de nanoparticules enrobées de silice, on ajoute un dérivé silylé au milieu réactionnel, avant dénaturation de la micelle ou de la micro-émulsion (c'est-à-dire avant l'étape d) dans les deux modes de réalisation décrits ci-dessus). Comme exemple de dérivé silylé, on peut citer le tétraéthoxysilane, le n-octadécyl-triéthoxysilane, et le n-octyl-triéthoxysilane.

Selon un troisième mode de réalisation, une solution aqueuse de sel de fer de X, et éventuellement de sel de métal M de X, contenant une quantité contrôlée d'un précurseur de l'anion colorant Y, est ajoutée à une solution aqueuse de ligand R-Trz. Après réaction et lavage, le matériau coloré thermochrome est obtenu. Ce mode de réalisation permet de préparer le matériau sous forme de particules macroscopiques, la couleur obtenue étant donnée directement par l'anion ou les anions colorés présents en solution.

Pour la préparation d'un matériau comprenant deux types d'anions Y, à savoir Y^1 et Y^2 , la solution aqueuse de l'étape a) comprend à la fois un précurseur de l'anion Y^1 et un précurseur de l'anion Y^2 . Les composés précurseurs de l'anion Y ou des anions Y^1 et Y^2 sont choisis parmi les colorants cités ci-dessus.

Pour la préparation d'un matériau comprenant deux types d'anions X, à savoir X^1 et X^2 , la solution aqueuse de l'étape a) comprend à la fois un sel de fer de X^1 , et un sel de fer de X^2 .

Quelques modes de réalisation particuliers de préparation de matériaux répondant à la définition de l'invention, sous forme de particules macroscopiques, et permettant d'obtenir des gammes de couleur très variées, sont décrits ci-après.

1^{er} cas : Matériau contenant deux anions colorants Y^1 et Y^2 et un seul type de groupe A

Dans un mode de réalisation particulier, on prépare un matériau selon l'invention en plusieurs étapes :

- préparation d'un composé $AX_bY^{1c_1}$ et d'un composé $AX_{b'}Y^{2c_2}$ par l'un des procédés décrits ci-dessus, X représentant dans chacun de ces composés un ou plusieurs anions, Y^1 et Y^2 étant différents et représentant chacun un seul anion, étant entendu que les indices b, b', c1 et c2 sont choisis pour que l'électroneutralité des composés soit respectée ;
- mélange des deux composés obtenus à l'état solide.

Ainsi, il est possible par exemple de préparer un premier matériau présentant une couleur bleue à l'état haut spin, un deuxième matériau présentant une couleur jaune à l'état haut spin, et de mélanger les deux poudres obtenues de sorte à obtenir un matériau présentant une couleur verte à l'état haut spin.

15 2^{ème} cas : matériau dans lequel l'anion Y est un seul anion

Dans ce mode de réalisation particulier, on prépare un matériau selon l'invention en plusieurs étapes :

- préparation d'un composé AX_bY_c dans lequel Y représente un ou plusieurs anions colorés, par l'un des procédés décrits ci-dessus ;
- préparation d'un composé $A'X'_{b'}$ (A et A' étant identiques ou différents, X et X' étant identiques ou différents) par un procédé tel que décrit ci-dessus, mais en omettant le précurseur de l'anion coloré Y ;
- mélange des deux composés obtenus à l'état solide.

Un composé du type $A'X'_{b'}$ est connu pour présenter une couleur rose à l'état bas spin et une couleur blanche à l'état haut spin. Son mélange avec un composé coloré AX_bY_c selon l'invention permet de modifier la couleur initiale du composé AX_bY_c et d'obtenir ainsi des gammes de couleur variées.

3^{ème} cas : Matériau contenant des types de groupes A différents

Dans ce mode de réalisation particulier, on prépare un matériau selon l'invention en plusieurs étapes :

- préparation d'un composé AX_bY_c dans lequel Y représente un ou plusieurs anions colorés, par l'un des procédés décrits ci-dessus ;

- préparation d'un composé $A'X'_b \cdot Y'_b$, (A et A' étant différents, X et X' étant différents, Y et Y' étant différents), par un procédé tel que décrit ci-dessus;
- mélange des deux composés obtenus à l'état solide.

5 Le matériau constitué par le mélange des deux composés sous forme de poudre est un matériau thermochrome qui présente trois couleurs de commutation. Ce type de matériau est intéressant notamment dans le domaine des indicateurs de dépassement de seuil de température. Chacun des groupes AX
10 et A'X' possède une transition avec des caractéristiques qui lui sont spécifiques (en ce qui concerne la position, le caractère abrupt, et la présence d'hystérésis). Le choix des quantités de chacun des composés dans le matériau permet de moduler l'amplitude de la transition et de la couleur
15 intermédiaire.

Le matériau de la présente invention est particulièrement utile comme pigment thermochrome, dans le domaine des peintures et vernis, de la plasturgie, de la signalétique, de la décoration et de la sécurisation de
20 données. A titre d'exemple, dans le domaine de la plasturgie, l'application d'un vernis est souvent réalisée sous forme de couche de quelques microns d'épaisseur. Les particules proposées peuvent être incorporées directement dans une matrice polymère qui sera appliquée sur un substrat
25 sous forme d'une couche d'épaisseur micrométrique ou nanométrique.

Le matériau sous forme de nanoparticules selon l'invention est en outre utile pour le stockage de données. Les nanoparticules constituent une véritable "mémoire moléculaire"
30 re" utilisant le phénomène de transition de spin. Un bit d'information peut être ainsi stocké dans chaque nanoparticule. La parfaite transparence d'un disque constitué d'une matrice polymérique dopée par ces nanoparticules bistables permet d'envisager des applications dans le domaine du
35 stockage de données en volume (holographie). La présente invention présente l'avantage d'offrir une gamme de particules aux longueurs d'onde de commutation adaptables.

La modification importante de couleur (c'est-à-dire du spectre d'absorption) associée au phénomène de transition de spin se traduit par un changement de l'indice de réfraction du matériau entre l'état bas spin et l'état haut spin. Les indices de réfraction respectifs des deux états peuvent être adaptés pour rendre le milieu transparent lorsque les molécules sont dans l'état HS. A haute énergie optique, les effets photo-induits peuvent provoquer la commutation de l'état HS à l'état BS, et donc induire une variation de l'indice de réfraction. Le milieu initialement transparent devient alors opaque. Ce phénomène permet l'utilisation des nanoparticules dans le domaine des limiteurs optiques.

Il est noté que, sous l'effet d'une pression externe, l'état bas-spin de plus petit volume est favorisé. De ce fait, l'insertion de nanoparticules d'un matériau selon l'invention dans une matrice (polymère) piézo-électrique permet de commander une modification de couleur, utilisable dans le domaine des filtres optiques, du vitrage "intelligent".

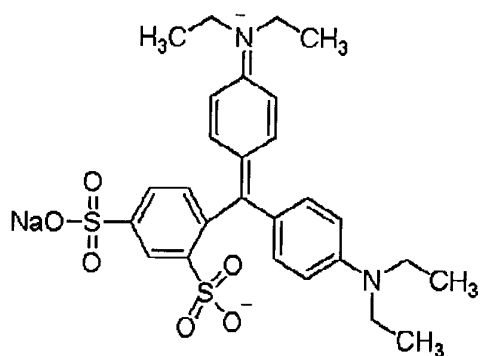
La présente invention est décrite plus en détail à l'aide des exemples qui suivent, qui sont donnés à titre d'illustration et auxquels l'invention n'est bien entendu pas limitée.

Exemple 1

Préparation de particules macroscopiques dans lesquelles

Y=Patent Blue VF (Acid Blue 1)

On mélange à température ambiante une solution aqueuse (5 ml) de 4-amino-1,2,4-triazole (590 mg) et une solution aqueuse (5 ml) de FeBr_2 (500 mg) contenant 1 ml de colorant Patent Blue VF dont la formule est donnée ci-après.



Après mélange pendant 1 heure, le milieu réactionnel est refroidi et le précipité qui s'est formé est lavé avec 5 de l'eau.

Le tableau 1 présente la couleur des états bas spin et haut spin obtenus en fonction de la concentration de colorant utilisée. La couleur est indiquée par les composantes trichromatiques spectrales du système CIE XYZ 10 1931 et de l'espace chromatique L*a*b* CIE 1976.

Tableau 1

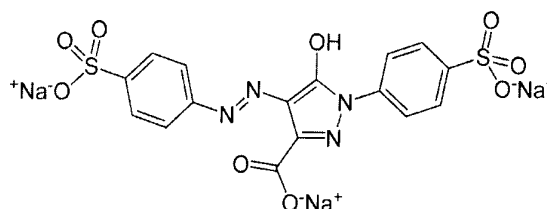
colorant (mol/L)	Couleur état bas spin	Couleur état haut spin
$4,14 \cdot 10^{-7}$	x = 0,336 ; y = 0,319 z = 0,346 L = 89,32 ; a = 7,70 ; b = -4,91	x = 0,333 ; y = 0,334 ; z = 0,3325 L = 97,96 ; a = -0,20 ; b = 0,31
$8,28 \cdot 10^{-7}$	x = 0,333 ; y = 0,321 ; z = 0,346 L = 90,39 ; a = 5,69 ; b = -4,52	x = 0,329 ; y = 0,332 ; z = 0,339 L = 97,00 ; a = -1,35 ; b = -1,29
$6,63 \cdot 10^{-6}$	x = 0,318 ; y = 0,316 ; z = 0,366 L = 86,01 ; a = 1,00 ; b = -8,93	x = 0,308 ; y = 0,326 ; z = 0,367 L = 91,50 ; a = -8,68 ; b = -7,49
$2,65 \cdot 10^{-5}$	x = 0,329 ; y = 0,322 ; z = 0,349 L = 89,79 ; a = 3,36 ; b = -5,10	x = 0,322 ; y = 0,333 ; z = 0,345 L = 95,19 ; a = -5,10 ; b = -2,24
$5,30 \cdot 10^{-5}$	x = 0,329 ; y = 0,322 ; z = 0,349 L = 89,79 ; a = 3,36 ; b = -5,10	x = 0,322 ; y = 0,333 ; z = 0,345 L = 95,19 ; a = -5,10 ; b = -2,24
$2,12 \cdot 10^{-4}$	x = 0,298 ; y = 0,315 ; z = 0,387	x = 0,288 ; y = 0,325 ; z = 0,387

colorant (mol/L)	Couleur état bas spin	Couleur état haut spin
	L = 82,02 ; a = -7,92 ; b = -11,85	L = 85,82 ; a = -17,10 ; b = -10,47

Exemple 2

Préparation de particules macroscopiques dans lesquelles Y=Tartrazine (Acid Yellow 23)

On a suivi le même mode opératoire que celui décrit dans l'exemple 1, en remplaçant le Patent Blue par de la tartrazine.



- 5 Le tableau 2 présente la couleur des états bas spin et haut spin obtenus en fonction de la concentration de colorant utilisée. La couleur est indiquée par les composantes trichromatiques spectrales du système CIE XYZ 1931 et de l'espace chromatique L*a*b* CIE 1976.

Tableau 2

Concentration de colorant (mol/L)	Couleur état bas spin	Couleur état haut spin
$2,19 \cdot 10^{-7}$	x = 0,336 ; y = 0,319 z = 0,346 L = 89,32 ; a = 7,70 ; b = -4,91	x = 0,333 ; y = 0,334 ; z = 0,3325 L = 97,96 ; a = -0,20 ; b = 0,31
$4,39 \cdot 10^{-7}$	x = 0,338 ; y = 0,324 ; z = 0,338 L = 89,08 ; a = 6,63 ; b = -2,55	x = 0,341 ; y = 0,341 ; z = 0,317 L = 96,82 ; a = -0,12 ; b = 4,66
$1,76 \cdot 10^{-6}$	x = 0,342 ; y = 0,325 ; z = 0,333 L = 87,83 ; a = 7,87 ; b = -1,44	x = 0,347 ; y = 0,346 ; z = 0,306 L = 96,31 ; a = 0,34 ; b = 7,77
$1,40 \cdot 10^{-5}$	x = 0,346 ; y = 0,327 ; z = 0,328 L = 85,97 ; a = 8,43 ;	x = 0,353 ; y = 0,352 ; z = 0,295 L = 95,35 ; a = 0,41 ;

Concentration de colorant (mol/L)	Couleur état bas spin	Couleur état haut spin
	b = -0,20	b = 11,07
$1,12 \cdot 10^{-4}$	x = 0,361 ; y = 0,352 ; z = 0,288 L = 90,19 ; a = 3,99 ; b = 11,89	x = 0,371 ; y = 0,368 ; z = 0,262 L = 93,92 ; a = 1,36 ; b = 20,26

Exemple 3

Préparation de particules macroscopiques dans lesquelles Y^1 =Patent Blue et Y^2 =Tartrazine

On a suivi le même mode opératoire que celui décrit dans l'exemple 1, en utilisant en tant que colorant un mélange de Patent Blue et de Tartrazine.

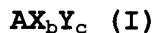
Le tableau 3 présente la couleur des états bas spin et haut spin obtenus en fonction de la concentration de colorant utilisée. La couleur est indiquée par les composantes trichromatiques spectrales du système CIE XYZ 1931 et de l'espace chromatique $L^*a^*b^*$ CIE 1976. a représente la concentration en tartrazine (mol/L) et b la concentration en Patent Blue (mol/L).

Tableau 3

Concentration de colorants	Couleur état bas spin	Couleur état haut spin
a=1,75.10 ⁻⁷ b=1,65.10 ⁻⁷	x = 0,336 ; y = 0,319 z = 0,346 L = 89,32 ; a = 7,70 ; b = -4,91	x = 0,333 ; y = 0,334 ; z = 0,3325 L = 97,96 ; a = -0,20 ; b = 0,31
a=7,02.10 ⁻⁶ b=6.62.10 ⁻⁷	x = 0,341 ; y = 0,329 ; z = 0,331 L = 87,00 ; a = 5,20 ; b = -0,34	x = 0,342 ; y = 0,349 ; z = 0,309 L = 93,99 ; a = -3,29 ; b = 7,69
a=2,81.10 ⁻⁶ b=2.65.10 ⁻⁶	x = 0,336 ; y = 0,327 ; z = 0,336 L = 90,21 ; a = 4,17 ; b = -1,67	x = 0,336 ; y = 0,343 ; z = 0,320 L = 95,89 ; a = -3,25 ; b = 4,48
a=1,12.10 ⁻⁵ b=1,06.10 ⁻⁵	x = 0,332 ; y = 0,375 ; z = 0,293 L = 72,13 ; a = -15,36 ; b = 12,03	x = 0,332 ; y = 0,388 ; z = 0,280 L = 71,74 ; a = -19,06 ; b = 15,64

Revendications

1. Matériau constitué par au moins un composé répondant à la formule



5 dans laquelle :

- A répond à la formule $\text{Fe}_{1-m}\text{M}_m(\text{R-Trz})_3$;
- M est un métal ayant une configuration $3d^4$, $3d^5$, $3d^6$ ou $3d^7$, autre que Fe ;
- $0 \leq m \leq 1$;
- 10 - R-Trz représente un ligand 1,2,4-triazole portant un substituant R sur l'azote en position 4 ;
- R est un groupe alkyle ou un groupe $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}$ - dans lequel R^1 et R^2 représentent chacun indépendamment de l'autre H ou un radical alkyle ;
- 15 - X représente au moins un anion monovalent ou divalent ;
- Y représente au moins un anion qui a un groupe chromophore ;
- b et c sont choisis de telle sorte que l'électroneutralité du composé (I) soit respectée.

20 2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par un seul composé de formule (I) ayant un ou plusieurs anions colorants différents.

3. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par un mélange d'au moins deux
25 composés de formule (I).

4. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que X représente au moins un anion monovalent choisi parmi BF_4^- , ClO_4^- , Br^- , Cl^- , NO_3^- , CF_3SO_3^- et CH_3SO_3^- , ou au moins un anion divalent choisi parmi SO_4^{2-} et CO_3^{2-} , ou un
30 mélange d'anions choisi parmi le couple BF_4^- et NO_3^- , le couple Br^- et NO_3^- , ou le couple Cl^- et NO_3^- .

5. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que Y représente un ou plusieurs anions colorants choisi parmi les anions chromophores qui ont au moins deux cycles
35 aromatiques et au moins un groupe SO_3^- .

6. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'anion Y comporte un groupement azoïque, un

groupement dérivé d'une anthraquinone, ou un groupement dérivé d'une quinoline.

7. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire c/b est inférieur ou égal à 0,1, et supérieur ou égal à 10^{-5} .

8. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en anion Y est comprise entre 10^{-7} mol/L et 5.10^{-4} mol/L.

9. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

10. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un groupe R^1R^2N- , R^1 et R^2 représentant indépendamment l'un de l'autre H ou un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

11. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $Fe(R-Trz)_3(X)_b(Y)_c$.

12. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $Fe_{1-m}M_m(R-Trz)_3(X)_b(Y)_c$.

13. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que M représente Zn, Mn, Ni ou Co.

14. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de particules de dimension nanométrique, micrométrique ou millimétrique.

15. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par des nanoparticules enrobées par un film de silice.

16. Procédé de préparation d'un matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on mélange une solution contenant le sel de Fe(II) de l'anion X, et un précurseur du ou des anion(s) coloré(s), et éventuellement une solution d'un précurseur du métal M dans un solvant ou un mélange de solvants, et une solution de ligand R-Trz dans un solvant ou un mélange de solvants.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes, lorsque $m=0$:

- préparation d'une émulsion du type eau dans huile par addition sous agitation énergétique d'une composition de

type huile à propriétés tensioactives à une solution aqueuse contenant au moins un sel de fer de l'anion X, contenant de l'acide ascorbique et contenant un précurseur de l'anion Y ;

- 5 - préparation d'une émulsion du type eau dans huile par addition d'une composition de type huile à propriétés tensioactives à une solution aqueuse d'un ligand R-Trz sous agitation énergique ;
- mélange des deux émulsions, puis nouvelle agitation
10 énergique, pendant une durée de 1 à 10 min ;
- précipitation des nanoparticules par addition d'un solvant qui ne modifie pas la structure des nanoparticules, et qui dénature l'émulsion, par exemple l'éther éthylique ;
- 15 - extraction du précipité par plusieurs cycles "lavage par ledit solvant / centrifugation", puis évaporation dudit solvant.

18. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes, lorsque $m=0$:

- 20 - préparation d'une microémulsion du type eau dans huile par addition d'une solution aqueuse d'au moins un sel de fer de l'anion X contenant un précurseur de l'anion colorant Y, à une solution d'un tensioactif dans une huile (n-heptane par exemple), et passage aux ultrasons
25 jusqu'à l'obtention d'une solution limpide ;
- préparation d'une microémulsion du type eau dans huile par addition d'une solution aqueuse de ligand (R-Trz) à une solution d'un tensioactif dans une huile et passage aux ultrasons jusqu'à l'obtention d'une solution
30 limpide ;
- mélange des deux microémulsions et traitement du mélange par ultrasons jusqu'à l'obtention d'une solution limpide ;
- précipitation des nanoparticules par addition d'un sol-
35 vant qui ne modifie pas la structure des nanoparticules, mais qui dénature l'émulsion, par exemple l'éthanol.

19. Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce que l'on ajoute un dérivé silylé au milieu

réactionnel, avant dénaturation de la micelle ou de la micro-émulsion.

20. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'on mélange une solution aqueuse de sel de fer de X, et éventuellement de sel de métal M de X, contenant une quantité contrôlée d'un précurseur de l'anion colorant Y, et une solution aqueuse de ligand R-Trz.

21. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en qu'il comprend les étapes suivantes :

- 10 - préparation d'un composé $AX_bY^1_{c1}$ et d'un composé $AX_bY^2_{c2}$, X représentant dans chacun de ces composés un ou plusieurs anions, Y^1 et Y^2 étant différents et représentant chacun un seul anion, étant entendu que les indices b, b', c1 et c2 sont choisis pour que
- 15 l'électroneutralité des composés soit respectée ;
- mélange des deux composés obtenus à l'état solide.

22. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- préparation d'un composé AX_bY_c dans lequel Y représente
- 20 un ou plusieurs anions colorés;
- préparation d'un composé $A'X'_b$ (A et A' étant identiques ou différents, X et X' étant identiques ou différents);
- mélange des deux composés obtenus à l'état solide.

23. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- préparation d'un composé AX_bY_c dans lequel Y représente un ou plusieurs anions colorés;
- préparation d'un composé $A'X'_bY'_b$ (A et A' étant différents, X et X' étant différents, Y et Y' étant
- 30 différents);
- mélange des deux composés obtenus à l'état solide.

24. Utilisation d'un matériau selon la revendication 1 comme pigment thermochrome.

25. Utilisation d'un matériau selon la revendication 1

35 comme support pour le stockage de données.

26. Utilisation d'un matériau selon la revendication 1 comme limitateur optique.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 693842
FR 0704174

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	KONINGSBRUGGEN VAN P J ET AL: "NON-CLASSICAL FE11 SPIN-CROSSOVER BEHAVIOUR IN POLYMERIC IRON(II) COMPOUNDS OF FORMULA $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{TRZ})_3 \cdot 2\text{CH}_2\text{O}$ ($\text{NH}_2\text{TRZ} = 4\text{-AMINO-1,2,4-TRIAZOLE}$; X=DERIVATIVES OF NAPHTHALENE SULFONATE)" JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, vol. 7, no. 10, 1 octobre 1997 (1997-10-01), pages 2069-2075, XP000728976 ISSN: 0959-9428	1-5,11, 24,25	C07D249/04 G11B7/245 C09B45/00 C09B67/08 C09B67/22 C09D5/26 B82B3/00
Y	* le document en entier * -----	26	
X	DE 103 07 514 A1 (GLEITSMANN SECURITY INKS GMBH [DE]; GUETLICH PHILIPP [DE]) 9 septembre 2004 (2004-09-09)	7,8	
Y	* le document en entier * -----	6,9,10, 12-23	
Y	ARSLAN ET AL: "Synthesis, crystal structure and spectrothermal characterization of zinc(II) salicylato complex with 2,2'-azobispyridine, [Zn(Hsal) ₂ (H ₂ O)(abpy)]·H ₂ O" DYES AND PIGMENTS, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS. BARKING, GB, vol. 75, no. 3, 6 juin 2007 (2007-06-06), pages 521-525, XP022105753 ISSN: 0143-7208 * le document en entier * ----- -/--	6,10, 12-14,16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07F G11B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 février 2008		Bareyt, Sébastien	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 693842
FR 0704174

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	KUME, SHOKO ET AL: "Photoresponsive molecular wires of FeII triazole complexes in organic media and light-induced morphological transformations" CHEMICAL COMMUNICATIONS, no. 23, 2006, pages 2442-2444, XP002470183 CAMBRIDGE, UNITED KINGDOM ISSN: 1359-7345 * le document en entier *	6,10, 12-14,16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
D,Y	EP 0 543 465 A (PHILIPS ELECTRONIQUE LAB [FR]; KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]) 26 mai 1993 (1993-05-26) * revendication 3 *	9	
Y	O. KAHN, * C. JAY MARTINEZ: "Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices" SCIENCE, vol. 279, no. 5347, 1998, pages 44-48, XP002470184 * page 47, colonne 2, ligne 2-8 - page 48, colonne 1, ligne 3-36 *	15	
D,Y	EP 0 745 986 A (PHILIPS ELECTRONIQUE LAB [FR]; PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]) 4 décembre 1996 (1996-12-04) * le document en entier *	17-23	
Y	WO 2007/021731 A (SOANE LAB LLC [US]; SOANE DAVID [US]; BERG MICHAEL C [US]; MOWERS WILL) 22 février 2007 (2007-02-22) * le document en entier *	17-23	
Y	WO 03/039791 A (UNIV PRINCETON [US]) 15 mai 2003 (2003-05-15) * le document en entier *	17-23	
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 février 2008		Bareyt, Sébastien	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 693842
FR 0704174

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, des parties pertinentes		
Y	EP 1 241 713 A (AGFA GEVAERT [BE]) 18 septembre 2002 (2002-09-18) * le document en entier * -----	17-23	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	JP 10 036693 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 10 février 1998 (1998-02-10) * pages 8-9 *	26	
Y	& "Metal chelate compound for optical recording media - comprises mono:azo compound and nickel, cobalt or copper, for optical filters and colouration of plastics and fibres" DERWENT, 1998, XP002346060 * le document en entier *	26	
E	WO 2007/065996 A (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; LETARD JEAN-FRANCOIS [FR]; NGUYEN OLIVIER) 14 juin 2007 (2007-06-14) * le document en entier * -----	1-26	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 février 2008		Bareyt, Sébastien	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0704174 FA 693842**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 22-02-2008

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 10307514 A1	09-09-2004	AUCUN	
EP 0543465 A	26-05-1993	DE 69229535 D1 DE 69229535 T2 FR 2684238 A1 JP 3361558 B2 JP 5279348 A	12-08-1999 17-02-2000 28-05-1993 07-01-2003 26-10-1993
EP 0745986 A	04-12-1996	CN 1147518 A FR 2734824 A1 JP 8325242 A US 5789054 A	16-04-1997 06-12-1996 10-12-1996 04-08-1998
WO 2007021731 A	22-02-2007	AUCUN	
WO 03039791 A	15-05-2003	AUCUN	
EP 1241713 A	18-09-2002	JP 2002322468 A	08-11-2002
JP 10036693 A	10-02-1998	JP 3680428 B2	10-08-2005
WO 2007065996 A	14-06-2007	FR 2894581 A1	15-06-2007