

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 10.06.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.12.23 Bulletin 23/50.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : VINPAI Société par actions simplifiée
(SAS) — FR.

⑦② Inventeur(s) : DEMAIS Hervé et LE RAY Philippe.

⑦③ Titulaire(s) : VINPAI Société par actions simplifiée
(SAS).

⑦④ Mandataire(s) : Plasseraud IP.

⑤④ **Matériau composite microparticulaire à base d'oxyde de zinc greffé sur terre de diatomées, son procédé de
préparation et ses applications comme actif anti-UV.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de préparation d'un
matériau composite comprenant des cristaux d'oxyde de
zinc greffés à la surface de particules de terre de diatomées
comprenant une étape de broyage en présence d'un agent
stabilisateur de charges électroniques créées lors du
broyage, ainsi qu'un matériau composite comprenant des
cristaux d'oxyde de zinc greffés à la surface de particules de
terre de diatomées et son utilisation comment actif de pro-
tection contre les rayonnements UV.



Description

Titre de l'invention : Matériau composite microparticulaire à base d'oxyde de zinc greffé sur terre de diatomées, son procédé de préparation et ses applications comme actif anti-UV.

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne le domaine des matériaux composites microparticulaires, notamment à base d'oxyde de zinc.

Technique antérieure

[0002] Il est bien connu que les rayonnements ultraviolets (UV), émis naturellement par le soleil ou par des sources artificielles, sont bénéfiques en petite quantité pour l'organisme humain et indispensable à la synthèse de vitamine D, qui est elle-même indispensable à la fixation du calcium sur les os et à la prévention de l'ostéoporose. Cependant la surexposition aux UV est responsable d'une altération des systèmes cutané (vieillissement accéléré, cancers...), oculaire et immunitaire.

[0003] Une crème solaire est une crème ou une lotion utilisée dans le but de réduire l'exposition de la peau au rayonnement ultraviolet du soleil. Elle constitue à ce titre un moyen de photoprotection externe passive, fonctionnant comme un filtre ultraviolet. Un tel produit solaire est composé de filtres ultraviolets dans une base qui peut être une huile ou plus fréquemment une émulsion (crème ou lotion). Une protection efficace doit bloquer aussi bien les rayons UVA que des rayons UVB : les UVB (et dans une moindre mesure les UVA) peuvent causer le coup de soleil, les UVA provoquent un vieillissement prématuré de la peau, les UVA et surtout les UVB causent des cancers de la peau.

[0004] Un filtre ultraviolet ou filtre UV est un composé chimique qui bloque ou absorbe les radiations ultraviolettes. Tous les produits solaires contiennent des filtres solaires ultraviolets qui se partagent en deux familles de molécules : les filtres chimiques (ou organiques) et les filtres minéraux (ou inorganiques).

[0005] Les filtres organiques sont plus faciles d'usage mais ils polluent l'eau, sont difficiles à éliminer, même par les stations d'épuration, peuvent être allergéniques et s'avèrent toxiques aussi bien pour l'Homme que pour l'environnement et en particulier les biotopes aquatiques.

[0006] Une alternative aux filtres organiques est l'utilisation de filtres minéraux. En cosmétique, seuls deux filtres minéraux sont autorisés : le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc. Ces deux filtres assurent une protection immédiate contre les UVs contrairement aux filtres chimiques qui mettent jusqu'à 25 minutes avant de garantir la protection alléguée.

- [0007] Les filtres minéraux des crèmes dites « bio » sont hypoallergéniques et photo-stables (ce qui en fait le produit solaire recommandé pour les sujets allergiques et les enfants). Ils ont été pendant longtemps moins appréciés des consommateurs car plus difficiles à étaler et conféraient aux utilisateurs une teinte blanchâtre peu esthétique. Pour résoudre ce problème et améliorer l'aspect cosmétique, les laboratoires ont réduit ces filtres minéraux sous forme de nanoparticules pour formuler des crèmes solaires. Néanmoins, de nombreuses études ont été menées sur les nanoparticules et ont démontré leurs effets néfastes sur l'environnement et notamment sur le phytoplancton et leurs effets potentiels sur la santé, ces particules pénétrant dans la peau. En particulier, les nanoparticules de TiO_2 sont devenues le principal agent oxydant entrant dans les eaux côtières, avec des conséquences écologiques directes sur l'écosystème. Les nanoparticules de dioxyde de titane se dispersent dans l'eau et se retrouvent dans les organismes filtreurs (huîtres et moules notamment) ou les cellules d'autres animaux marins.
- [0008] L'oxyde de zinc reste ainsi un choix de prédilection du fait de ses nombreuses qualités en tant qu'agent efficace de filtration des rayonnements UVB et UVA, photostable, et non allergisant. Il présente cependant un risque pour l'environnement et potentiellement pour la santé humaine sous sa forme native nanoparticulaire (particules de tailles inférieures à 100 nm) du fait de cette taille et de ses propriétés oxydantes sous l'action des rayonnements UV.
- [0009] Face à ce constat relatif aux limites et dangers de l'utilisation dans les crèmes solaires de filtres organiques et pour tenir compte du risque de l'utilisation de filtres minéraux nanoparticulaires, il est donc nécessaire de trouver une alternative permettant de concilier une protection à la fois efficace pour l'Homme et sans danger pour l'environnement.

Description générale

- [0010] Il est du mérite de la Demanderesse d'avoir résolu ce problème en mettant au point un procédé permettant l'obtention d'un matériau composite comprenant des nanoparticules d'oxyde de zinc greffées sur des microparticules minérales naturelles de terre de diatomée, ledit matériau composite présentant une taille de particule allant de 30 à 200 nm.
- [0011] Le brevet EP 2 375 575 décrit une composition cosmétique comprenant un matériau composite à base de terre de diatomée et de zinc. Ce matériau composite est préparé à base de terre de diatomée non modifiée et a donc une taille moyenne de 10 microns qui conduit à une mauvaise dispersion du matériau dans une composition cosmétique. Par ailleurs la Demanderesse a pu constater que dans les conditions de concentration du chlorure de zinc décrites dans ce brevet la concentration en oxyde zinc proposée conduit à une couverture très partielle des particules de terre de diatomées par les

cristaux de zinc et que la concentration en oxyde de de zinc du produit final est 10 fois inférieure à celle indiquée. En l'état le mode de préparation proposé ne peut conduire à la production d'un matériau susceptible de revendiquer les propriétés anti-UV alléguées.

- [0012] Au contraire, au sein du matériau composite selon l'invention, la modification de la terre de diatomées sous forme de microparticules permet une augmentation très significative de la surface spécifique du matériau conduisant à une augmentation très significative des surfaces de cristallisation de l'oxyde de zinc. Ceci permet d'augmenter pour une même quantité de matière les propriétés de surface et en particulier la surface exposée aux rayonnements lumineux dont les rayons UV et la possibilité de diffraction et de réfraction de ces rayons. Cette technique permet le développement d'importantes surfaces de nanocristaux de zinc tout en limitant très fortement la diffusion du matériau dans l'environnement puisque les nanoparticules d'oxyde de zinc sont fixées à ce support non nanométrique et sont donc non diffusables passivement dans les cellules ou les organismes vivants.
- [0013] Un premier objet de l'invention est ainsi un procédé de préparation d'un matériau composite comprenant des cristaux d'oxyde de zinc greffés à la surface de particules de terre de diatomées, comprenant les étapes suivantes :
- 1) préparation de microparticules de terre de diatomées par broyage de terre de diatomées ;
 - 2) greffage à la surface des microparticules de terre de diatomées de cristaux de sels de zinc ;
 - 3) transformation desdits cristaux de sels de zinc greffés à la surface des microparticules de terre de diatomées en cristaux d'oxyde de zinc greffés à la surface des microparticules de terre de diatomées ;
 - 4) broyage des microparticules obtenues à l'étape 3) à une taille de particule individuelle allant de 10 à 300 nm, ce broyage étant réalisé en présence d'un agent stabilisateur de charges électroniques créées lors du broyage.
- [0014] Un second objet de l'invention est un matériau composite comprenant des cristaux d'oxyde de zinc greffés à la surface de particules de terre de diatomées, lesdits particules de terre de diatomées greffés présentant une taille de particule individuelle allant de 10 à 300 nm. Ce matériau composite est avantageusement préparé selon le procédé de l'invention. L'invention porte également sur l'utilisation du matériau composite selon l'invention ou préparé selon le procédé selon l'invention comme actif de protection contre les rayonnements UV, notamment dans les compositions cosmétiques.
- [0015] Un autre objet de l'invention est une composition cosmétique comprenant le matériau composite selon l'invention ou préparé selon le procédé selon l'invention.

Description détaillée

- [0016] Un premier objet de l'invention est un procédé de préparation d'un matériau composite comprenant des cristaux d'oxyde de zinc greffés à la surface de particules de terre de diatomées, comprenant les étapes suivantes :
- 1) préparation de microparticules de terre de diatomées par broyage de terre de diatomées en milieu aqueux ;
 - 2) greffage à la surface des microparticules de terre de diatomées de cristaux de sels de zinc ;
 - 3) transformation desdits cristaux de sels de zinc greffés à la surface des microparticules de terre de diatomées en cristaux d'oxyde de zinc greffés à la surface des microparticules de terre de diatomées ;
 - 4) broyage des microparticules obtenues à l'étape 3) en milieux aqueux à une taille de particule individuelle allant de 10 à 300 nm, ce broyage étant réalisé en présence d'un agent stabilisateur de charges électroniques créées lors du broyage.
- [0017] Les terres de diatomée (aussi appelées kieselguhr ou bien encore diatomite) sont des algues fossilisées microscopiques unicellulaires que l'on retrouve dans de larges dépôts géologiques situés au niveau d'anciens bassins sédimentaires marins. Cette roche sédimentaire se présente comme une enveloppe protectrice à base de silice, appelée frustule, de composition majoritairement silicique et dont la forme et la taille varient selon l'âge et l'origine du sédiment. Les frustules possèdent une structure remarquable car composée par un important réseau de canaux macroscopiques pouvant représenter jusqu'à plus de 80% du volume total de la structure.
- [0018] A l'étape 1) du procédé selon l'invention, la terre de diatomées est avantageusement broyées à une taille de particule individuelle allant de 50 nm à 2 μ m, de préférence de 100 nm à 1 μ m et de préférence encore de 150 nm à 500 nm. On entend par « une taille de particule individuelle » que chaque particule du matériau présente une taille de particule tombant dans la gamme de valeurs indiquée. La taille des particules est déterminée par microscopie électronique par balayage (MEB).
- [0019] De façon avantageuse, le broyage de la 1^{ère} étape est réalisé de manière à conserver les groupements silanols à la surface de la terre de diatomées. La Demanderesse s'est en effet aperçue qu'une augmentation trop importante de la température du matériau induit un phénomène d'amorphisation de la structure silicique avec disparition des groupements silanols de surface par déshydroxylation de ces groupements.
- [0020] La conservation d'un maximum de groupements silanols de surface peut être atteinte par une technique de broyage en milieu aqueux et séquentiel permettant de limiter la montée en température lors du broyage en-dessous d'un seuil de 200°C.
- [0021] Ainsi, l'étape 1) de broyage du procédé selon l'invention est avantageusement

réalisée en milieux aqueux au moyen d'un broyeur de type planétaire.

[0022] Ce type de broyeur fonctionne selon le principe suivant : Le bol de broyage est disposé excentriquement sur la roue solaire du broyeur planétaire à billes. La roue solaire tourne dans le sens contraire à celui de la rotation du bol de broyage. Les billes de broyage situées dans le bol subissent une déviation résultant de mouvements de rotation superposés, responsables de ladite force de Coriolis. La force de Coriolis est une force qui dévie la trajectoire d'un objet en mouvement à la surface d'un objet en rotation. Elle s'applique en particulier aux masses d'air et d'eau en mouvement. Les différences de vitesse entre les billes et le bol de broyage entraînent une interaction entre des forces d'impact et de friction libérant des énergies dynamiques importantes. La combinaison de ces forces se traduit par le degré de broyage élevé et très efficace des broyeurs planétaires à billes.

[0023] Cette étape de broyage peut être effectuée en faisant varier un ou plusieurs paramètres parmi les paramètres suivants :

- le volume de charge broyante, à savoir le volume occupé par les billes de broyage par rapport au volume du bol de broyage ;
- la granulométrie de la charge broyante, (la taille des corps broyants détermine la finesse de la granulométrie de sortie : plus les billes de broyage sont petites, plus la granulométrie finale peut être fine) ;
- la charge d'alimentation en produit à broyer, et la charge proportionnelle en eau ;
- la vitesse de rotation du broyeur,
- le nombre de cycles de broyage ;
- la température du mélange au cours du .

[0024] L'homme du métier sait adapter ses paramètres de façon à obtenir la taille de particule souhaitée. Généralement, il utilisera un volume de charge broyante d'environ 15% à 25%. Les billes de broyage sont avantageusement des billes de moins de 1 mm de préférence de 0,5 mm. Le nombre de cycles de broyage est généralement de 1 à 20, de préférence de 5 à 15 et de préférence encore de 8 à 12. Comme indiqué précédemment, la température au cours du broyage est avantageusement maintenue inférieure à 200 °C, de préférence elle est inférieure à 150°C. Quant à la vitesse de rotation du broyeur, celle-ci est avantageusement de l'ordre de 300 à 800 rpm, par exemple de 550 rpm.

[0025] L'étape 2) du procédé selon l'invention peut comprendre les étapes suivantes :

- a) mise en suspension aqueuse de particules de terre de diatomées obtenues au cours de l'étape 1 avec du carbonate de calcium ;
- b) mise en présence du mélange obtenu au terme de l'étape a) avec une suspension aqueuse de chlorure de zinc ;
- c) agitation du mélange obtenu au terme de l'étape b) à une température allant de 5°C

à 40°C, de préférence 15°C à 25°C, pendant une durée allant de 24 à 72 heures, de préférence de 48 heures ;

d) récupération du matériau composite obtenu au terme de l'étape c), notamment par sédimentation ou centrifugation ;

e) séchage du matériau composite à une température allant de 50°C à 90°C, de préférence 70°C, pendant une durée allant de 12 à 48 heures, de préférence 24 heures.

[0026] Cette deuxième étape du procédé permet aux sels de zinc de réagir avec les groupements silanols à la surface des particules de terre de diatomée. En particulier, cette étape permet au carbonate de calcium présent dans la terre de diatomée de se solubiliser en libérant dans le milieu des espèces hydroxydes et carbonates, conduisant à la cristallisation de phases hydroxyde de carbonate de zinc hydraté de formule chimique $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à la surface des particules de terre de diatomée au niveau des groupements silanols de surface.

[0027] En particulier, les particules de terre de diatomées obtenues au cours de l'étape 1 peuvent être mises en suspension dans l'eau à raison de 0,1 à 100 grammes de poudre par litre d'eau, de préférence de 10 grammes de poudre par litre d'eau.

[0028] De la même façon, le carbonate de calcium peut être mis en suspension dans l'eau à raison de 0,1 à 100 grammes de carbonate de calcium par litre d'eau, de préférence de 10 grammes de carbonate de calcium par litre d'eau.

[0029] La suspension aqueuse de chlorure de zinc utilisée dans l'étape b) a une concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ à 5 moles.L-1, de préférence de 2 à 3 mole.L-1, notamment d'environ 1 mole.L-1.

[0030] De façon avantageuse, l'hydratation de la suspension obtenue au terme de l'étape a) et de la suspension de chlorure de zinc peut se faire de façon séparée pendant 15 à 60 minutes, de préférence 30 minutes avant la mise en présence de ces deux suspensions à l'étape b).

[0031] L'étape c) d'agitation du mélange peut être réalisée au moyen d'un mélangeur à pale à une vitesse de rotation d'environ 100 tours/minute.

[0032] L'étape e) de séchage du matériau composite peut être réalisée dans une étuve ou un four.

[0033] L'étape 3) du procédé selon l'invention peut être réalisée par traitement thermique à une température allant de 500°C à 900°C, de préférence 700°C, pendant une durée allant de 1 heure à 4 heures, de préférence 2 heures.

[0034] Cette troisième étape permet la transformation des cristaux de sels de zinc formés à l'étape 2) en cristaux d'oxyde de zinc répartis à la surface des particules de terres de diatomée. L'oxyde de zinc est avantageusement lié de façon covalente à la surface des particules de terres de diatomée.

[0035] Le traitement thermique mis en œuvre à l'étape 3) peut être réalisé dans un four, en

particulier selon une montée en température de 190°C/heure jusqu'à 700°C puis un plateau à 700°C pendant 2h avant une redescente à température ambiante par arrêt du four. On pourrait également prévoir une montée en température plus progressif et un plateau plus long sans pour autant altérer le résultat.

[0036] L'étape 4) de broyage des microparticules obtenues à l'étape 3) à une taille de particule individuelle allant de 10 à 300 nm est réalisé en milieux aqueux en présence d'un agent de stabilisation de charges électroniques créés lors du broyage. Les inventeurs ont en effet constaté que le broyage de ces microparticules en milieu aqueux sans aucun ajout donne lieu à une réagglomération ou recristallisation des microparticules obtenues en cours et à l'issue du broyage et ne permet donc pas d'obtenir la taille de particule souhaitée. De façon tout à fait surprenante, les inventeurs ont trouvé, après de longues recherches, qu'un broyage en présence d'un agent de stabilisation de charges électroniques créées lors du broyage, tel qu'une solution aqueuse de silicate de métal alcalin, permet de prévenir ou au moins limiter ce phénomène de réagglomération ou de recristallisation et ainsi obtenir une taille de particule individuelle allant de 10 à 300 nm. Sans vouloir être liés par une quelconque théorie, les inventeurs pensent que lors du broyage des cristaux de zinc un déséquilibre de charges électroniques est créé et que le phénomène de réagglomération ou de recristallisation est dû à l'attraction des charges opposées créées lors du broyage. Selon les constat des inventeurs, l'utilisation d'un agent de stabilisation de charges électroniques créés lors du broyage, tel qu'une solution aqueuse de silicate de métal alcalin permet de stabiliser l'environnement électronique nouveau créé lors du broyage par une compensation des charges qui apparaissent. En effet, dans le cas d'un silicate de métal alcalin, les cations de métal alcalin viendraient compenser les charges négatives et les anions issus de la dissolution du silicate de métal alcalin viendraient compenser les charges positives.

[0037] Le silicate de métal alcalin peut être choisi parmi le silicate de sodium, le silicate de lithium et le silicate de potassium. De préférence, le silicate de métal alcalin est le silicate de sodium.

[0038] Le silicate de métal alcalin est utilisé sous forme de solution aqueuse. Le silicate de métal alcalin est utilisé dans une quantité adaptée permettant de stabiliser le déséquilibre des charges électroniques lors du broyage. Dans le cas du silicate de sodium, celui-ci est avantageusement utilisé dans une quantité de 3 % à 20 %, de préférence de 5 % à 15 %, notamment de 10 % à 15%, les pourcentages étant exprimés en poids par rapport au poids des microparticules obtenues à l'étape 3) du procédé selon l'invention.

[0039] Le broyage de l'étape 4) peut-être réalisé de façon analogue à celui de l'étape 1) en utilisant notamment le même type d'équipement, plus particulièrement un broyeur planétaire à billes. L'homme du métier sait adapter les conditions de broyage afin

d'obtenir la taille de particules souhaitée.

- [0040] Les microparticules obtenues à l'étape 3) sont broyées à l'étape 4) à une taille de particule individuelle allant de 10 à 300 nm. De préférence, elles sont broyées à une taille de particule individuelle allant de 15 nm à 250 nm. De telles tailles de particules n'étaient à la connaissance des inventeurs pas accessibles jusqu'à présent pour des particules d'oxyde de zinc greffées à la surface de particules de terre de diatomées.
- [0041] Ainsi, un deuxième objet de l'invention est un matériau composite comprenant des particules d'oxyde de zinc greffées à la surface de particules de terre de diatomées, les particules de terre de diatomées greffées présentant une taille de particule individuelle allant de 10 à 300 nm, de préférence de 15 à 250 μ m. Comme indiqué précédemment, on entend par « une taille de particule individuelle » que chaque particule du matériau présente une taille de particule tombant dans la gamme de valeurs indiquée. La taille des particules est déterminée par microscopie électronique par balayage (MEB).
- [0042] De façon avantageuse, le matériau composite selon l'invention comprend de l'oxyde de zinc présent à la surface des particules de terre de diatomées à une concentration de 50 % à 80 % en poids, de préférence de 65 % à 75 % en poids, de préférence encore d'environ 70% en poids.
- [0043] L'invention porte également sur l'utilisation du matériau composite selon l'invention ou préparé selon le procédé selon l'invention comme actif de protection contre les rayonnements UV, notamment dans les compositions cosmétiques.
- [0044] En ce qui concerne les compositions cosmétiques, le matériau composite selon l'invention présente à la fois une forte efficacité anti-UV, et de nombreux avantages en raison de sa taille : une très forte limitation de la diffusion de ce matériau dans l'environnement par rapport aux nanoparticules d'oxyde de zinc seules, combinée à une diffusion très homogène dans les excipients et une limitation de l'effet de réflexion de la lumière visible par les particules, ce qui réduit l'inconvénient majeur des effets de surface blanchâtre sur la peau, par rapport à un matériau de taille plus élevée, tel que la terre de diatomée non broyée.
- [0045] Un autre objet de l'invention est une composition cosmétique comprenant le matériau composite selon l'invention ou préparé selon le procédé selon l'invention. Les compositions cosmétiques selon l'invention comprennent, sans y être limitée, des formulations pour application topique, telles que des crèmes, huiles, laits, suspensions, sprays, lotions, baumes et serum.
- [0046] L'invention sera mieux comprise à l'aide des figures et exemples qui suivent.

Figures

- [0047] [Fig.1] est une image de microscopie électronique à balayage de particules de terre de diatomées broyées.

- [0048] [Fig.2] est une image de microscopie électronique à balayage d'un matériau composite selon l'invention selon un mode de réalisation mettant en œuvre 5 % en poids de silicate de sodium.
- [0049] [Fig.3] est une image de microscopie électronique à balayage d'un matériau composite selon l'invention selon un mode de réalisation mettant en œuvre 10 % en poids de silicate de sodium.
- [0050] [Fig.4] est une image de microscopie électronique à balayage d'un matériau composite obtenu par broyage en l'absence d'un agent stabilisateur de charges électroniques.
- [0051] [Fig.5] montre l'effet anti-UV *in vivo* d'un matériau composite selon un mode de réalisation mettant en œuvre 10 % en poids de silicate de sodium 24h après exposition au soleil du volontaire.

Exemples

- [0052] Exemple 1 : Préparation du matériau composite comprenant des cristaux d'oxyde de zinc greffés à la surface de microparticules de terre de diatomées (étapes 1) à 3) du procédé selon l'invention)

40 grammes de terre de diatomées ont été broyées dans un broyeur de type planétaire (PM100 de Retsch) équipé d'un bol de 50 mL avec les paramètres suivants :

- Volume de la charge broyante : 60% de la capacité du bol de broyage ;
- Granulométrie de la charge broyante. Billes de broyage d'un diamètre de 0.5mm ;
- Charge d'alimentation en produit : 16% du volume du bol ;
- Charge en eau : 24% du volume du bol ;
- Vitesse de rotation : 550 rpm ;
- Nombres de cycles de broyage. 8 cycles de 10 minutes avec des périodes de pause de 10 minutes entre chaque phase de broyage.

- [0053] Plusieurs lots de 40 grammes de terre de diatomées ont été broyées de cette manière pour récupérer 1000 grammes de poudre de terre de diatomée. Cette poudre présente, selon les analyses de microscopie électronique à balayage montrent un broyage assez homogène des particules de terre de diatomées en dessous de 500 nm (voir [Fig.1]). La poudre récupérée a été mise en suspension dans de l'eau du robinet à une concentration massique de 10g de poudre par litre d'eau, puis 1000 grammes de carbonate de calcium sont ajoutés à une concentration massique de 10g par litre d'eau.

- [0054] En parallèle, 13 600 grammes de ZnCl_2 ont été mis en solution dans de l'eau du robinet pour préparer une solution ayant une concentration de 1 mole/litre.

L'hydratation des deux suspensions a été réalisée de façon séparée pendant 30 minutes avant leur mélange. Les deux phases aqueuses ainsi obtenues ont ensuite été mélangées dans une cuve adaptée. L'agitation du mélange aqueux ainsi obtenu a été

réalisé grâce à un mélangeur à pale à une vitesse de rotation d'environ 100 tours/m et à une température comprise entre 15°C et 25°C, pendant une durée de 48h.

[0055] Le composite obtenu à l'issue du mélange des deux phases aqueuses a ensuite été récupéré par une première étape de vidange par gravité de la cuve de mélange dans un bac de récupération avec une poche plastique. Plusieurs phases de décantation ont été effectuées pour éliminer l'eau de surface, puis le matériau ainsi récupéré sous forme de crème a ensuite été séché par mise de la crème dans des bacs qui ont ensuite été mis au séchage dans un four à 90°C pendant 24h.

[0056] La poudre issue de ce séchage a ensuite été transférée dans des gazettes de calcination qui ont enfin été mises au four pour calcination avec une programmation de montée en température de 190°C/heure jusqu'à 700°C puis un plateau à 700°C pendant 2h avant une redescente à température ambiante par arrêt du four.

Au terme de cette étape, environ 10 kg du matériau composite selon l'invention ont été récupérés.

[0057] Exemple 2 : Broyage du matériau composite obtenu à l'Exemple 1 en présence de silicate de sodium

[0058] 10 g de matériau composite obtenu selon l'Exemple 1 a été soumis à un broyage en présence d'eau du robinet et d'une solution aqueuse de silicate de sodium (Silicate de Soude 40% d'Arcane Industries, n° CAS 1344-09-8) dans un broyeur planétaire équipé d'un bol de 50 mL et de billes de broyage de 0,5 mm à raison de 1/10^{ème} de la quantité disponible soit environ 100g. Les paramètres de broyage étaient les suivants :

- Durée totale du cycle : 8 heures
- Paramétrages : 32 cycles de 10 minutes de broyage séparés par des temps de pause de 5 minutes (Soit 5h20 de broyage effectif)
- Vitesse de rotation : # 500 rpm
- Attendre la fin du cycle et le refroidissement du bol
- Rinçage avec nouveau tamis Retsch 250µm avec de l'eau et un pinceau pour récupération des billes. Pesée des ajouts d'eau
- Récupération et conservation des différentes crèmes obtenues : environ 10 g d'équivalent sec récupérés par essai.

[0059] Deux essais avec différentes concentrations de silicate de soude ont été réalisés :

- Essai 2-1 : 5% en poids de silicate de sodium par rapport au poids du matériau composite, c'est-à-dire 1250 mg de solution de silicate de sodium à 40% pour 10 g de matériau composite mis en œuvre ;
- Essai 2-2 : 10% en poids de silicate de sodium par rapport au poids du matériau composite, c'est-à-dire 2500 mg de solution de silicate de sodium à 40% pour 10 g de matériau composite mis en œuvre.

[0060] Pour les deux essais, la taille de particule individuelle est comprise dans la gamme

allant de 10 à 300 nm, comme le montrent les figures 1 et 2.

[0061] Exemple 3 : Broyage du matériau composite obtenu à l'Exemple 1 sans ajout de silicate de sodium (Exemple comparatif)

[0062] 10 g de matériau composite obtenu selon l'Exemple 1 a été soumis a un broyage en présence de 20 g d'eau du robinet dans un broyeur planétaire équipé d'un bol de 50 mL et de billes de broyage de 0,5 mm à raison de 1/10^{ème} de la quantité disponible soit environ 100g. Les paramètres de broyage étaient les suivants :

- Durée totale du cycle : 8 heures
- Paramétrages : 32 cycles de 10 minutes de broyage séparés par des temps de pause de 5 minutes (Soit 5h20 de broyage effectif)
- Vitesse de rotation : # 500 rpm
- Attendre la fin du cycle et le refroidissement du bol
- Rinçage avec nouveau tamis Retsch 250µm avec de l'eau et un pinceau pour récupération des billes. Pesée des ajouts d'eau
- Récupération et conservation de la crème obtenue : environ 10g d'équivalent sec récupérés. Exemple 4 : Evaluation de l'effet anti-UV *in vivo* du matériau de l'Exemple 2 préparé avec 10% de silicate de sodium

[0063] Le matériau de l'Exemple 2 préparé avec 10% de silicate de sodium a été testé pour évaluer sa capacité à protéger la peau humaine contre les rayonnements UV (effet anti-UV). Le test a été réalisé sur un volontaire humain sain sans problème de photosensibilité ayant une peau de type I, c'est-à-dire une peau qui rougit toujours et ne bronze jamais.

[0064] Environ 1 g de la crème récupérée à l'issue de l'exemple 2 avec mise en œuvre 10 % de silicate de sodium ont été appliqués en forme de V sur le torse du volontaire et celui-ci s'est ensuite exposé au soleil de 13h à 15h fin mai en Bretagne (France).

[0065] Après l'exposition, la peau non protégée avait beaucoup rougi tandis que la partie en V protégée par le matériau selon l'invention est resté inchangée. Après 24h, la peau non protégée était toujours très rouge et la partie protégée inchangée comme on peut le voir à la [Fig.4].

[0066] .

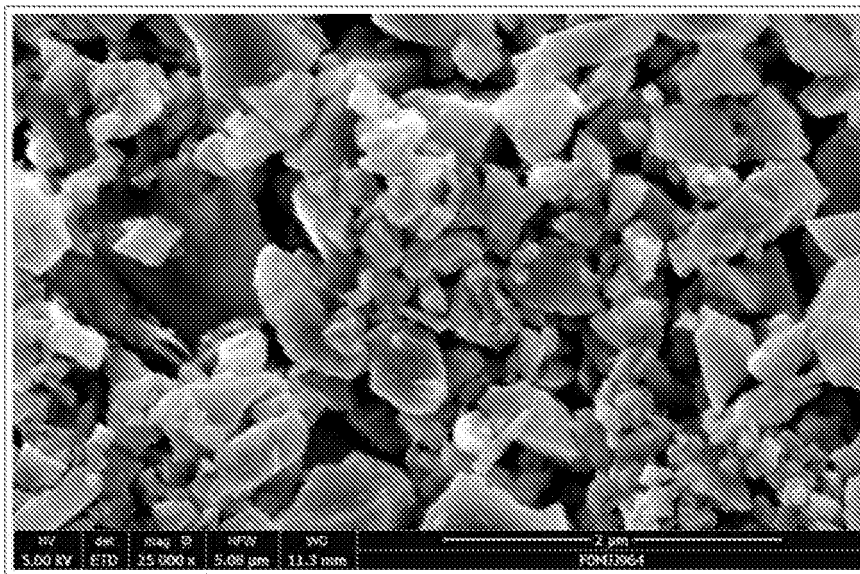
Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation d'un matériau composite comprenant des cristaux d'oxyde de zinc greffés à la surface de particules de terre de diatomées, comprenant les étapes suivantes :
- 1) préparation de microparticules de terre de diatomées par broyage de terre de diatomées en milieu aqueux ;
 - 2) greffage à la surface des microparticules de terre de diatomées de cristaux de sels de zinc ;
 - 3) transformation desdits cristaux de sels de zinc greffés à la surface des microparticules de terre de diatomées en cristaux d'oxyde de zinc greffés à la surface des microparticules de terre de diatomées ;
 - 4) broyage des microparticules obtenues à l'étape 3) en milieux aqueux à une taille de particule individuelle allant de 10 à 300 nm, ce broyage étant réalisé en présence d'un agent stabilisateur de charges électroniques créées lors du broyage.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 4, pour lequel l'étape 1 de broyage est réalisée au moyen d'un broyeur de type planétaire.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel l'étape 2 comprend les étapes suivantes :
- a) mise en suspension aqueuse de particules de terre de diatomées obtenues au cours de l'étape 1) avec du carbonate de calcium ;
 - b) mise en présence du mélange obtenu au terme de l'étape a) avec une suspension aqueuse de chlorure de zinc ;
 - c) agitation du mélange obtenu au terme de l'étape b) à une température allant de 5°C à 40°C, de préférence de 15°C à 25°C, pendant une durée allant de 24 à 72 heures, de préférence 48 heures ;
 - d) récupération du matériau composite obtenu au terme de l'étape c), notamment par sédimentation ou centrifugation ;
 - e) séchage du matériau composite à une température allant de 50°C à 90°C, de préférence 70°C, pendant une durée allant de 12 à 48 heures, de préférence 24 heures.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'étape 3 est réalisée par traitement thermique à une température allant de 500°C à 900°C, de préférence 700°C, pendant une durée allant de 1 à 4 heures, de préférence 2 heures.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel l'agent stabilisateur de charges électroniques créées lors du broyage est une solution

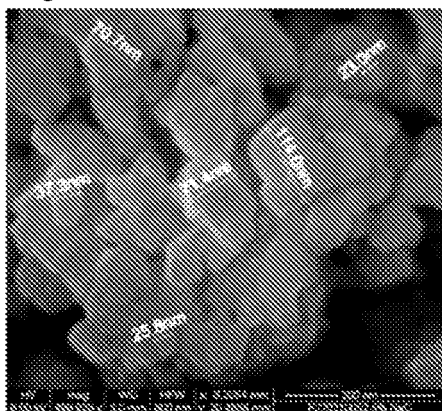
- aqueuse de silicate de métal alcalin.
- [Revendication 6] Procédé selon la revendication 5, dans lequel la solution de silicate de métal alcalin est une solution de silicate de sodium.
- [Revendication 7] Matériau composite comprenant des cristaux d'oxyde de zinc greffés à la surface de particules de terre de diatomées, lesdits particules de terre de diatomées greffés présentant une taille de particule individuelle allant de 10 à 300 nm.
- [Revendication 8] Matériau composite selon la revendication 7, dans lequel l'oxyde de zinc est présent à la surface des particules de terre de diatomées à une concentration de 50 % à 80 % en poids, de préférence de 65 % à 75 % en poids, de préférence encore d'environ 70% en poids.
- [Revendication 9] Utilisation du matériau composite tel que défini selon la revendication 7 ou 8 ou préparé selon l'une des revendications 1 à 6 comme actif de protection contre les rayonnements UV, notamment dans les compositions cosmétiques.
- [Revendication 10] Composition cosmétique comprenant le matériau composite tel que défini selon la revendication 7 ou 8 ou préparé selon l'une des revendications 1 à 6.

.

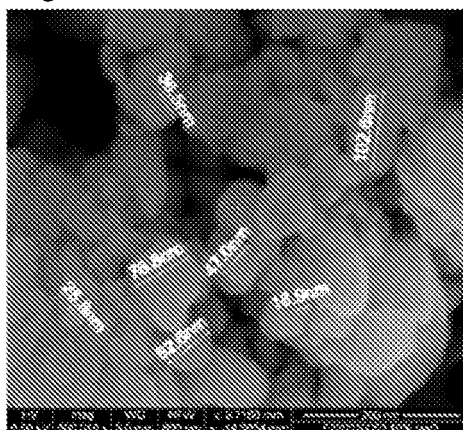
[Fig. 1]



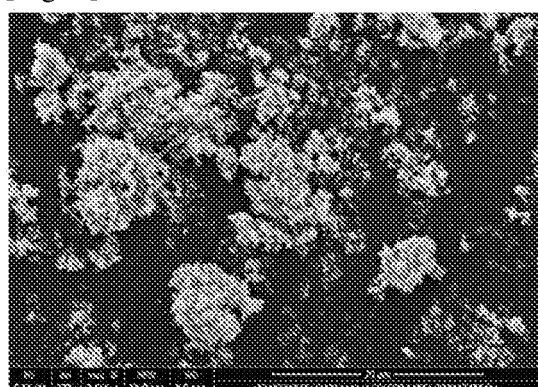
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 908055
FR 2205610

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, D	EP 2 315 575 B1 (OLMIX [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV HAUTE ALSACE [FR]) 5 avril 2017 (2017-04-05) * alinéa [0047]; revendication 1; figure 4; exemples 1, 2 * -----	7-10	A61K8/25 A61K8/27 A61Q17/04
A	CN 108 014 027 A (JILIN FA DE LONG DIATOMITE NEW MATERIAL TECH CO LTD) 11 mai 2018 (2018-05-11) * revendications 1-3 * -----	1-10	
A	CN 111 466 655 A (ZHEJIANG BENNIAO TECH CO LTD) 31 juillet 2020 (2020-07-31) * revendication 1; exemple 1 * -----	1-8	
A	KR 102 053 646 B1 (HANKOOK COSMETICS MFG CO LTD [KR]) 9 décembre 2019 (2019-12-09) * alinéas [0024], [0046]; revendication 1; exemple 1; tableau 1 * -----	1-10	
A	US 5 902 569 A (OSHIMA KENTARO [JP] ET AL) 11 mai 1999 (1999-05-11) * revendication 1; exemples 2, 4 * -----	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K C01G B82Y A61Q C04B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 février 2023		Redecker, Michael	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2205610 FA 908055**

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 **06-02-2023**
 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
EP 2315575 B1	05-04-2017	EP 2315575 A2	04-05-2011
		FR 2933395 A1	08-01-2010
		WO 2010004208 A2	14-01-2010

CN 108014027 A	11-05-2018	AUCUN	

CN 111466655 A	31-07-2020	AUCUN	

KR 102053646 B1	09-12-2019	AUCUN	

US 5902569 A	11-05-1999	AU 701804 B2	04-02-1999
		CN 1183038 A	27-05-1998
		DE 69616767 T2	18-07-2002
		EP 0814758 A1	07-01-1998
		US 5902569 A	11-05-1999
		WO 9628137 A1	19-09-1996
