

(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  
27 mai 2004 (27.05.2004)

PCT

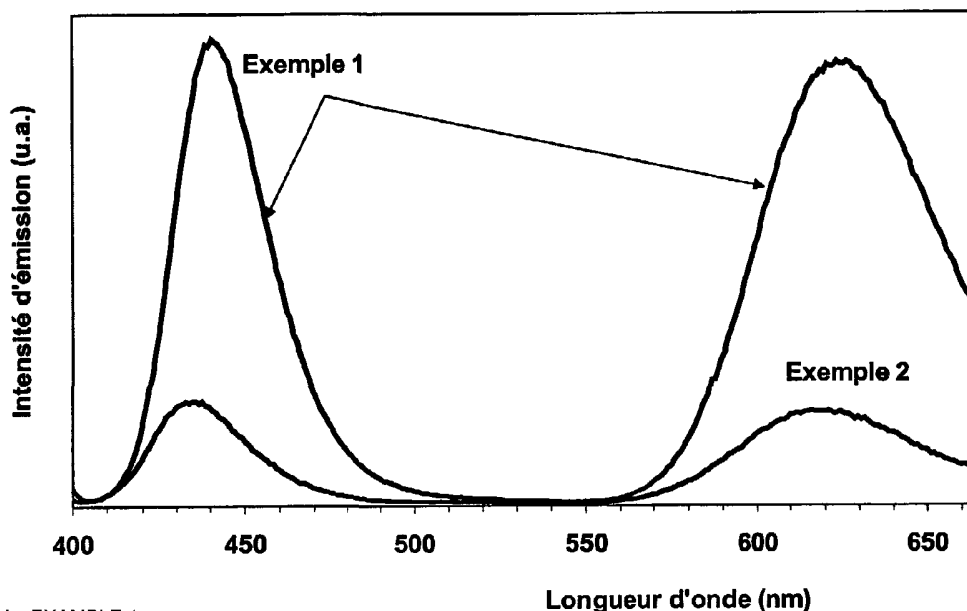
(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/044090 A1**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C09K 11/79, C08K 3/34, 3/00, A01G 9/00, A61K 7/00
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/003283
- (22) Date de dépôt international :  
4 novembre 2003 (04.11.2003)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
02/13832 5 novembre 2002 (05.11.2002) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA ELECTRONICS AND CATALYSIS [FR/FR]; Z.I. -  
26, rue Chef de Baie, F-17041 La Rochelle (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (73) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BLANC,  
Wilfried [FR/FR]; 14, avenue Boylesve, F-06100 Nice  
(FR). CEINTREY, Claude [FR/FR]; 17, Chemin de  
l'Auberderie, F-78160 Marly-le-Roi (FR). FOUASSIER,  
Claude [FR/FR]; 12, rue de la Chênaie, F-33170 Gratig-  
nan (FR). LE MERCIER, Thierry [FR/FR]; 53 bis,  
Boulevard Arago, F-75013 Paris (FR).
- (74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; Direction de la  
Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306  
Aubervilliers (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: LIGHT TRANSFORMING MATERIAL COMPRISING AS ADDITIVE A BARIUM AND MAGNESIUM SILICATE

(54) Titre : MATERIAU TRANSFORMANT LA LUMIERE COMPRENANT COMME ADDITIF UN SILICATE DE BARYUM  
ET DE MAGNESIUM



A...EXAMPLE 1  
B...INTENSITY OF EMISSION (U.A)  
C...EXAMPLE 2  
D...WAVELENGTH (NM)

(57) Abstract: The invention concerns a light transforming material, in particular for greenhouse walls, comprising as additive a barium and magnesium silicate of formula  $Ba_{3(1-x)}Eu_{3x}Mg_{1-y}Mn_ySi_2O_8$  (1), wherein  $0 < x < 0.3$  and  $0 < y < 0.3$ . Said material is capable of transforming solar energy of UV range into a red light. Said material can also be used in paints and cosmetics.

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/044090 A1



MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés (régional)** : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

---

(57) **Abrégé** : L'invention concerne un matériau transformant la lumière, notamment pour parois de serres, comprenant à titre d'additif un silicate de baryum et de magnésium de formule:  $Ba_{3(1-x)}Eu_{3x}Mg_{1-y}Mn_ySi_2O_8$  (1) dans laquelle  $0 < x \leq 0,3$  et  $0 < y \leq 0,3$ . Ce matériau est capable de transformer l'énergie solaire de la gamme des UV en une lumière rouge. Ce matériau peut aussi être utilisé dans les domaines des peintures et de la cosmétique.

MATERIAU TRANSFORMANT LA LUMIERE COMPRENANT COMME ADDITIF  
UN SILICATE DE BARYUM ET DE MAGNESIUM

5

La présente invention concerne un matériau transformant la lumière, notamment pour parois de serres, comprenant comme additif un silicate de baryum et de magnésium.

10 Par « matériau transformant la lumière », on entend au sens de la présente description un matériau qui est notamment capable de transformer un rayonnement UV en lumière rouge. Le besoin en un tel matériau existe dans plusieurs domaines techniques.

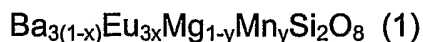
15 Ainsi, les polymères et les verres minéraux sont largement utilisés pour la fabrication de parois pour serres pour l'agriculture. Ces polymères ou ces verres minéraux doivent répondre à des caractéristiques techniques spécifiques pour permettre une protection et un développement optimaux des cultures.

20 On recherche en particulier des matériaux qui permettent une utilisation la plus efficace possible des radiations solaires. On sait notamment que les radiations dans le domaine du rouge-orange c'est dire pour des longueurs d'onde entre environ 500nm et environ 700nm sont particulièrement utiles pour le développement des plantes, elles favorisent notamment la photosynthèse, alors que les radiations du domaine de l'ultra-violet ne sont pas absorbées par celles-ci.

25 Il existe aussi d'autres domaines, comme le domaine de la cosmétique ou encore celui des peintures, dans lesquels on cherche des matériaux qui peuvent émettre notamment dans le rouge lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement UV.

30 L'objet de la présente invention est de fournir un matériau qui soit capable de transformer un rayonnement UV et notamment l'énergie solaire de la gamme des UV, en une lumière rouge, en particulier en une lumière qui soit plus facilement assimilable ou utilisable pour les plantes.

35 Dans ce but, le matériau transformant la lumière selon l'invention est du type comprenant une matrice et un additif et il est caractérisé en ce qu'il comprend à titre d'additif un composé de formule :



dans laquelle  $0 < x \leq 0,3$  et  $0 < y \leq 0,3$ .

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre et du dessin annexé dans lequel :

- 5 - la figure 1 est un graphe qui représente les spectres d'émission de deux additifs selon l'invention pour une longueur d'onde d'excitation de 370nm;
- la figure 2 est un graphe qui représente le spectre d'excitation d'un additif selon l'invention pour une longueur d'onde d'émission de 623nm;
- 10 - la figure 3 est un graphe qui représente la variation d'intensité de l'absorption (1-R, R désignant l'intensité de réflexion diffuse) en fonction de la longueur d'onde pour un additif de l'invention, mesurée en mode synchrone à l'aide d'un spectrophotomètre équipé d'un monochromateur avant et d'un monochromateur arrière.

L'invention s'applique à tout type de matériau à base d'une matrice et d'un additif et qui, de par ses propriétés mécaniques et/ou optiques, est utilisé  
15 ou susceptible d'être utilisé dans une application dans laquelle on cherche à transformer un rayonnement UV en lumière rouge notamment ou bien à transformer les rayonnements UV, et notamment les rayonnements UV de la lumière solaire, en des rayonnements moins énergétiques.

Cette matrice peut être une fibre, naturelle ou non, telle que la soie, la  
20 laine, le coton, le chanvre ou encore la viscose, le nylon, les polyamides, le polyester et leurs copolymères.

La matrice peut être aussi un verre minéral (silicate) ou organique.

La matrice peut encore être à base d'un polymère notamment de type thermoplastique.

25 A titre d'exemple de polymères thermoplastiques convenables pour l'invention on peut citer : les polycarbonates comme le poly[méthane bis(4-phényl) carbonate], le poly[1,1-éther bis(4-phényl) carbonate], le poly[diphénylméthane bis(4-phényl)carbonate], le poly[1,1-cyclohexane bis(4-phényl)carbonate] et les polymères de la même famille; les polyamides comme  
30 le poly(acide 4-amino butyrique), le poly(hexaméthylène adipamide), le poly(acide 6-aminohéxanoïque), le poly(m-xylylène adipamide), le poly(p-xylylène sébacamide), le poly(2,2,2-triméthyl hexaméthylène téréphtalamide), le poly(métaphénylène isophtalamide), le poly(p-phénylène téréphtalamide), et les polymères de la même famille; les polyesters comme le poly(éthylène  
35 azélate), le poly(éthylène-1,5-naphtalate, le poly(1,4-cyclohexane diméthylène téréphtalate), le poly(éthylène oxybenzoate), le poly(para-hydroxy benzoate), le poly(1,4-cyclohexylidène diméthylène téréphtalate), le poly(1,4-cyclohexylidène diméthylène téréphtalate), le polyéthylène téréphtalate, le

polybutylène téréphtalate et les polymères de la même famille; les polymères vinyliques et leurs copolymères comme l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le chlorure de polyvinyle; le polyvinyle butyral, le chlorure de polyvinylidène, les copolymères éthylène- acétate de vinyle, et les polymères  
5 de la même famille; les polymères acryliques, les polyacrylates et leurs copolymères comme l'acrylate de polyéthyle, le poly(n-butyl acrylate), le polyméthylméthacrylate, le polyéthyl méthacrylate, le poly(n-butyl méthacrylate), le poly(n-propyl méthacrylate), le polyacrylamide, le polyacrylonitrile, le poly(acide acrylique), les copolymères éthylène- acide  
10 acrylique, les copolymères éthylène- alcool vinylique, les copolymères de l'acrylonitrile, les copolymères méthacrylate de méthyle -styrène, les copolymères éthylène-acrylate d'éthyle, les copolymères méthacrylate-butadiène-styrène, l'ABS, et les polymères de la même famille; les polyoléfines comme le poly(éthylène) basse densité, le poly(propylène) ) et en général les  
15 alpha oléfines d'éthylènes et de propylène copolymérisées avec d'autres alpha oléfines telles que les 1-butène, et 1-hexènes qui peuvent être utilisées jusqu'à moins de 1%. D'autres comonomères utilisés peuvent être des oléfines cycliques telles que le 1,4-hexadiène, le cyclopentadiène et l'éthylidènenorbornène. Les copolymères peuvent aussi être un acide  
20 carboxylique tel que l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique. On peut enfin mentionner le poly(éthylène) chloré basse densité, le poly(4-méthyl-1-pentène), le poly(éthylène), le poly(styrène).

Parmi ces polymères thermoplastiques, on préfère tout particulièrement les polyéthylènes dont les PEBD (polyéthylènes basse densité), les LLDPE  
25 (polyéthylènes basse densité linéaires), les polyéthylènes obtenus par synthèse métallocène, le PVC (polychlorure de vinyle), le PET (polyéthylène téréphtalate), le polyméthylméthacrylate, les copolyoléfines telles que l'EVA (polyéthylène d'alcool vinylique ou éthylène vinyl acétate), les mélanges et copolymères à base de ces (co)polymères, le polycarbonate

30 Le polymère peut se présenter sous une forme rigide et d'une feuille ou d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur par exemple dans le cas du chlorure de polyvinyle, du méthacrylate de méthyle ou du polycarbonate. Il peut aussi se présenter sous forme d'un film de quelques dizaines de microns voire quelques microns à quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur par  
35 exemple dans le cas des polyuréthanes, des copolymères éthylène-acétate de vinyle, des polyéthylènes à basse densité ou des copolymères éthylène-tétrafluoroéthylène ou du chlorure de polyvinyle.

Ces films, ces feuilles ou ces plaques peuvent constituer à eux seuls la matrice du matériau selon l'invention. Mais une constitution plus complexe peut aussi être envisagée. Ainsi, le matériau de l'invention peut être déposé sur, ou associé avec un autre substrat, tel que les thermoplastiques décrits précédemment. Ce dépôt ou cette association peut se faire par les méthodes connues de coextrusion, lamination, enduction. Des structures multicouches peuvent être formées d'une ou de plusieurs couches de matériau selon l'invention, associées par des couches de liant de coextrusion à une ou plusieurs autres couches d'un ou de plusieurs polymères thermoplastiques (par exemple le polyéthylène, le polychlorure de vinyle) le ou lesquels peuvent constituer un élément support, majoritaire dans la constitution du film. Les films ainsi obtenus peuvent être monoétirés, biétirés selon les techniques connues de transformation des thermoplastiques. Les feuilles ou les plaques peuvent être découpées, thermoformées, estampées afin de leur donner la forme voulue.

Le matériau de l'invention peut aussi se présenter sous la forme d'une matrice à base d'une peinture ou vernis ou d'un latex, cette matrice pouvant être déposée en revêtement sur un substrat organique ou minéral comme un verre.

Par peinture ou vernis on entend les formulations ou compositions désignées habituellement par ce terme dans le domaine technique des peintures et qui sont par exemple à base des résines en émulsion suivantes : résines alkydes dont la plus courante est dénommée glycérophtalique; les résines modifiées à l'huile longue ou courte; les résines acryliques dérivées des esters de l'acide acrylique (méthyllique ou éthylique) et méthacrylique éventuellement copolymérisés avec l'acrylate d'éthyle, d'éthyl-2 hexyle ou de butyle ainsi que les résines acryliques-isocyanates; les résines vinyliques comme par exemple l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle, le butyralpolyvinylique, le formalpolyvinylique, et les copolymères chlorure de vinyle et acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène; les résines aminoplastes ou phénoliques le plus souvent modifiées; les résines polyesters; les résines polyuréthanes; les résines époxy; les résines silicones; les résines cellulosiques ou nitrocellulosiques.

On entend par latex les dispersions aqueuses de particules de polymères issu de procédés classiques de (co)polymérisation en émulsion de monomères organiques polymérisables.

Ces monomères organiques peuvent être choisis par exemple parmi les (méth)acrylate d'alkyle, les esters alpha, beta-éthyléniquement insaturés; les esters et les hemi-esters d'acides polycarboxyliques alpha, beta-

éthyléniquement insaturés; les halogénures vinyliques; les vinyl aromatiques; les diènes aliphatiques conjugués; les nitriles alpha, beta-éthyléniquement insaturés; les latex polyacétate de vinyle, les isocyanates, les polyols.

Selon l'invention, le matériau tel que décrit ci-dessus contient à titre  
5 d'additif un silicate de baryum et de magnésium, dopé avec de l'euporium, qui peut être considéré en substitution partielle du baryum, et avec du manganèse, qui peut être considéré en substitution partielle du magnésium, ce silicate répondant à la formule (1) qui a été donnée plus haut.

Lorsqu'il est soumis à une excitation UV ou proche UV (UVA), c'est à dire  
10 à un rayonnement dans une gamme de longueur d'onde comprise entre environ 250 nm et environ 390 nm, cet additif a pour propriété d'émettre notamment dans le rouge et aussi dans le bleu c'est à dire dans une gamme de longueur d'onde comprise entre environ 370 nm et environ 400 nm (entre 400 nm et 500 nm pour le bleu et entre 550 nm et 700 nm pour le rouge) avec  
15 un bon rendement.

Selon un premier mode de réalisation, le composé répond à la formule (1) précitée dans laquelle  $0,0001 \leq x \leq 0,25$  et  $0,0001 \leq y \leq 0,25$ .

Selon un autre mode de réalisation plus particulier, le composé répond à la formule (1) précitée dans laquelle  $0,01 \leq x \leq 0,25$  et  $0,01 \leq y \leq 0,25$ .

20 On peut noter qu'il est avantageux d'avoir une concentration en euporium dans le composé d'au moins 0,01% pour obtenir une émission de meilleure intensité. Il est aussi avantageux d'avoir une concentration en euporium et en manganèse d'au plus 25% afin de limiter au maximum des phénomènes d'auto-extinction gênants. Les pourcentages indiqués ci-dessus correspondent  
25 aux taux de substitution en mole des ions dopants  $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  respectivement aux ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ .

Selon un autre mode de réalisation préféré, le composé de formule (1) vérifie les valeurs de x et y suivantes :  $0,01 \leq x \leq 0,03$  et  $0,04 \leq y \leq 0,06$ . Pour ces valeurs de x et de y l'intensité d'émission est la plus importante.

30 Enfin, dans le composé de formule (1), le baryum, le magnésium et le silicium peuvent être partiellement substitués par d'autres éléments que ceux qui ont été décrits plus haut. Ainsi, le baryum peut être partiellement substitué par du calcium et/ou du strontium dans une proportion qui peut aller jusqu'à environ 30%, cette proportion étant exprimée par le rapport atomique  
35 substituant/(substituant+baryum). Le magnésium peut être partiellement substitué par du zinc dans une proportion qui peut aller jusqu'à environ 30%, cette proportion étant aussi exprimée par le rapport atomique  $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Mg})$ . Enfin, le silicium peut être partiellement substitué par du germanium, de

l'aluminium et/ou du phosphore dans une proportion qui peut aller jusqu'à environ 10%, cette proportion étant exprimée par le rapport atomique substituant/(substituant+silicium).

La quantité de silicate dans le matériau peut être comprise notamment  
5 entre 0,01% et 10% en masse par rapport à la masse totale du matériau, plus particulièrement entre 0,1% et 1%. Ces valeurs sont données à titre d'exemple uniquement et elles peuvent varier en fonction de la nature de la matrice. La valeur basse est fixée en fonction de l'intensité de l'effet recherché que l'on désire obtenir. La valeur haute n'est pas critique, généralement on ne dépasse  
10 pas la valeur au delà de laquelle une quantité supplémentaire n'apporte pas d'avantage ou d'effet supplémentaire par rapport à d'autres contraintes par exemple des contraintes de coût.

Alors qu'un silicate de baryum et de magnésium dopé à l'euporium émet dans le bleu, la présence de manganèse comme dopant permet d'orienter  
15 l'émission de ce composé vers le rouge. Il est possible de régler la colorimétrie de l'émission de l'additif de l'invention en faisant varier le rapport Eu/Mn.

Par ailleurs, l'additif de l'invention présente une capacité d'absorption des UV ce qui lui permet d'assurer aussi une fonction anti-UV et donc de protéger contre les UV les matériaux dans lesquels il est incorporé.

20 Le silicate utilisé pour l'invention se prépare généralement par une réaction à l'état solide à haute température.

Comme produit de départ, on peut utiliser directement les oxydes des métaux requis ou des composés organiques ou minéraux susceptibles de former ces oxydes par chauffage comme les carbonates, oxalates,  
25 hydroxydes, acétates, nitrates, borates desdits métaux.

On forme un mélange intime aux concentrations appropriées de tous les produits de départ à l'état finement divisé.

On peut également envisager de préparer un mélange de départ par co-précipitation à partir de solutions des précurseurs des oxydes désirés, par  
30 exemple en milieu aqueux.

Le mélange des produits de départ est ensuite chauffé au moins une fois pendant une période comprise entre une heure et une centaine d'heures environ, à une température située entre environ 500°C et environ 1600°C; il est préférable d'effectuer le chauffage au moins en partie sous une  
35 atmosphère réductrice (hydrogène dans l'argon par exemple) pour porter totalement l'euporium à l'état divalent.

Il n'y a pas de limitation à la forme, la morphologie, la granulométrie moyenne ou la répartition de granulométrie des silicates ainsi obtenus. Ces



produits peuvent être broyés, micronisés, tamisés et traités en surface, notamment par des additifs organiques, pour en faciliter la compatibilité ou la dispersion dans le milieu d'application.

5 Le matériau de l'invention, outre la matrice à base des éléments décrits précédemment comme la fibre, le polymère, la peinture ou le vernis ou le latex, et le composé à base de silicate de baryum et de magnésium précité, peut également comprendre, de manière connue, d'autres additifs, tels que par exemple des stabilisants, des plastifiants, des ignifugeants, des colorants, des azurants optiques, des lubrifiants, des agents anti-collage (anti-blocking), des agents matifiants, des agents de mise en œuvre, des élastomères ou des  
10 composition d'élastomères (par exemple des copolymères acryliques ou des copolymères de méthacrylate butadiène styrène) permettant d'améliorer la souplesse ou la résistance mécanique des films ou des feuilles, des agents d'adhésion (par exemple des polyoléfinés greffés par de l'anhydride maléique permettant l'adhésion sur du polyamide), des agents dispersants permettant  
15 une meilleure répartition du silicate dans le matériau ou tout autre additif nécessaire à la réalisation de structure de films thermoplastique multicouches notamment ceux connus et souvent utilisés pour la réalisation de film pour serre (par exemple anti-goutte, anti buée) ou bien encore des catalyseurs.  
20 Cette liste n'a aucun caractère limitatif.

Toute méthode permettant d'obtenir une dispersion du silicate de formule (1) dans une matrice et notamment dans un composé macromoléculaire du type des polymères, latex et peintures ou vernis précités peut être utilisée pour réaliser le matériau de l'invention. Notamment, un premier procédé consiste à  
25 mélanger le silicate et les autres additifs précités dans un composé thermoplastique sous forme fondue et à éventuellement soumettre le mélange à un cisaillement important, par exemple dans un dispositif d'extrusion bi-vis, afin de réaliser une bonne dispersion. Un autre procédé consiste à mélanger le ou les additifs à disperser aux monomères dans le milieu de polymérisation, puis à effectuer la polymérisation. Un autre procédé consiste à mélanger à un  
30 polymère thermoplastique sous forme fondue, un mélange concentré d'un polymère thermoplastique et d'additifs dispersés, préparé par exemple selon l'un des procédés décrits précédemment.

35 Le silicate peut être introduit dans le milieu de synthèse du composé macromoléculaire, ou dans un polymère thermoplastique fondu sous une forme quelconque. Il peut par exemple être introduit sous forme d'une poudre solide ou sous forme d'une dispersion dans de l'eau ou dans un dispersant organique.

Un procédé adapté aux peintures ou vernis ou aux latex consiste à disperser directement le composé silicate sous forme de poudre dans le latex ou la peinture ou le vernis, par exemple par agitation, ou bien à préparer un concentré de poudre en milieu liquide ou pâteux lequel est ensuite ajouté au peintures ou vernis ou au latex. Le concentré peut être préparé dans un milieu aqueux ou solvant, avec éventuellement des tensioactifs, des polymères hydrosolubles ou hydrophobes ou bien encore comportant des extrémités hydrophiles et hydrophobes, polaires ou non, nécessaires à la stabilisation du mélange pour en éviter la décantation. Il n'y a pas de limitation aux additifs qui peuvent entrer dans la composition du concentré.

Le matériau de l'invention peut être tout particulièrement utilisé dans la fabrication ou dans la construction des parois de serres. Le terme « serre » doit être compris ici au sens large comme couvrant tout type d'abris utilisé dans l'agriculture pour la protection et le développement des cultures. Par exemple, il peut s'agir des serres et grand tunnels plastiques, des serres en verre, des grands abris, des semi forçages, des bâches à plat, des paillages etc tels que décrits dans la brochure éditée par le CIPA (Congrès International du Plastique dans l'Agriculture) 65 rue de Prony, Paris, « L'évolution de la plasticulture dans le Monde » par Jean-Pierre Jouët.

L'invention concerne donc des parois pour serres qui comprennent un matériau tel que décrit ci-dessus.

Le matériau de l'invention peut aussi être utilisé dans le domaine de la cosmétique, en particulier dans la préparation des vernis à ongles et des gels coiffants.

Les vernis à ongles contiennent généralement :

- un agent filmogène à bas de nitrocellulose,
- une résine, résine dammer naturelle ou résine synthétique du type formaldéhyde-sulfamide, résine polystyrène, résine polyvinylique etc...,
- un plastifiant par exemple, le phtalate de diéthyle, le phtalate de dibutyle, le phtalate de dioctyle, le tricrésylphosphate, le stéarate de n-butyle, le diacétate de résorcine ou leur mélange,
- un dissolvant tel que l'alcool éthylique, isopropylique, butylique, isobutylique, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle ou le plus souvent le mélange de ces solvants,
- un diluant, notamment le toluène ou le xylène,
- éventuellement d'autres additifs, parfum ou produit nacrant (flocons de mica enrobés d'oxychlorure de bismuth ou de bioxyde de titane).

On donne ci-après un exemple de composition-type :

- de 10 à 15% en poids de nitrocellulose,
- de 10 à 15% en poids de résine,
- de 3 à 5% en poids de plastifiant(s),
- q.s.p. 100% en poids de solvant(s).

5 Dans la mise en œuvre de l'invention visée ici, le vernis constitue la matrice et le composé de formule (1) est présent comme additif dans cette matrice. Pour la préparation de ce vernis, le composé est généralement broyé dans une masse plastique constituée de nitrocellulose et de plastifiant(s) qui est ensuite mise en solution dans le(s) solvant(s). La quantité de composé  
10 utilisée est habituellement de 1% à 5% en masse par rapport au vernis. Il est à noter que ces valeurs sont données à titre indicatif et qu'elles ne sont pas critiques. Elles peuvent être modifiées en fonction de l'intensité de l'effet recherché, c'est à dire la luminescence dans le rouge, et des contraintes de coûts. L'invention concerne donc aussi des vernis à ongles qui comprennent un  
15 composé de formule (1) tel que décrit ci-dessus.

Les gels coiffants contiennent généralement :

- de l'eau à titre de solvant;
- un gélifiant qui peut être par exemple l'hydroxyéthyle cellulose, un copolymère éthylène-anhydride maléique ou un carbomère (homopolymère de  
20 l'acide acrylique réticulé avec un allyle éther de pentaérythritol, un allyle éther de sucrose ou un allyle éther de propylène);
- un polymère fixant qui peut être notamment la polyvinyle pyrrolidone (PVP), un mélange polyvinyle pyrrolidone/acétate de vinyle, des terpolymères;
- un agent conditionnant comme le polyquaternium-11, le  
25 polyquaternium-4 ou le polyquaternium-7, un mélange PVP/copolymère de diméthylaminoéthylméthacrylate, un guar;
- un agent plastifiant comme le diméthicone copolyol.

Pour la mise en œuvre de l'invention dans ce type de gels, le gel constitue la matrice et le composé de formule (1) est présent comme additif  
30 dans cette matrice. La quantité de composé utilisée est habituellement de 0,5% à 4% en masse par rapport au gel. On notera là encore que ces valeurs sont données à titre indicatif, qu'elles ne sont pas critiques et qu'elles peuvent être modifiées, là aussi, en fonction de l'intensité de l'effet recherché et des contraintes de coûts.

35 L'invention concerne donc aussi des gels coiffants qui comprennent un composé de formule (1) tel que décrit ci-dessus.

Le matériau de l'invention peut aussi être utilisé dans la fabrication de tissus pour vêtements, dans la construction de bâtiments ou abris, dans

l'industrie automobile. Ainsi, il peut être utilisé dans la fabrication de films luminescents pour des applications non agricoles, pour des peintures luminescentes ou des verres à revêtements luminescents pour les bâtiments ou les automobiles. Le matériau de l'invention peut être utilisé aussi dans des diodes électroluminescentes (LED). Enfin, il peut être employé dans la fabrication de matériaux utilisables dans les bio-technologies.

Des exemples vont maintenant être donnés.

#### EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation d'un composé répondant à la composition  $Ba_3MgSi_2O_8$  : 2%  $Eu^{2+}$ , 5%  $Mn^{2+}$  et correspondant à la formule  $Ba_{2,94}Eu_{0,06}Mg_{0,95}Mn_{0,05}Si_2O_8$  (les pourcentages indiqués pour les ions dopants correspondent aux taux de substitution en mole des ions  $Eu^{2+}$  et  $Mn^{2+}$  respectivement aux ions  $Ba^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ ). On procède par voie solide en mélangeant les oxydes  $BaCO_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $(MgCO_3)_4Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ ,  $MnCO_3$  et  $SiO_2$  dans des proportions stoechiométriques. 0,4 mole de  $NH_4Cl$  est ajoutée au mélange en tant que flux.

<u>Produits de départ</u>	<u>Quantités mises en œuvre</u>
$BaCO_3$	1,8629 g
$Eu_2O_3$	0,0339 g
$(MgCO_3)_4Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$	0,2963 g
$MnCO_3$	0,0185 g
$SiO_2$	0,3858 g
$NH_4Cl$	0,0687 g

Ces produits de départ sont mélangés de façon homogène par broyage; le mélange, placé dans un creuset en alumine, est introduit dans un four où il subit deux traitements thermiques. Un premier traitement thermique est effectué à 600 °C pendant 4 heures à l'air. Le mélange, de couleur grise, est alors broyé puis replacé au four dans un creuset en alumine. Après une purge de 4 heures du four avec un mélange  $Ar/H_2$  10 %, le mélange est chauffé 4 heures à 1200 °C dans cette atmosphère réductrice. Une rampe de montée et de descente en température de 360 °C/h est employée. Le produit obtenu se présente sous la forme d'une poudre blanche.

## EXEMPLE 2

Cet exemple concerne la préparation d'un composé répondant à la composition  $Ba_3MgSi_2O_8$  : 2%  $Eu^{2+}$ , 20%  $Mn^{2+}$  et correspondant à la formule  
 5  $Ba_{2,94}Eu_{0,06}Mg_{0,8}Mn_{0,2}Si_2O_8$ . On procède comme dans l'exemple 1, par voie solide, en mélangeant les oxydes  $BaCO_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $(MgCO_3)_4Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ ,  $MnCO_3$  et  $SiO_2$  dans des proportions stœchiométriques. 0,4 mole de  $NH_4Cl$  est ajoutée au mélange en tant que flux.

<u>Produits de départ</u>	<u>Quantités mises en œuvre</u>
$BaCO_3$	1,8629 g
$Eu_2O_3$	0,0339 g
$(MgCO_3)_4Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$	0,2492 g
$MnCO_3$	0,0740 g
$SiO_2$	0,3858 g
$NH_4Cl$	0,0687 g

10 Le mode opératoire est ensuite identique à celui de l'exemple 1.

Les courbes de la figure 1 donnent, pour les composés ainsi obtenus, le spectre d'émission pour une longueur d'onde d'excitation de 370nm. On voit donc qu'en réponse à une excitation dans le domaine des UV, les composés  
 15 émettent dans le rouge (pic vers 625nm) et aussi dans le bleu (pic vers 440nm).

Le spectre d'excitation du composé de l'exemple 1, pour la longueur d'onde d'émission 623 nm, est représenté à la figure 2. Il apparaît de cette figure que le rendement maximum est atteint pour une longueur d'onde de  
 20 350nm. Entre 350nm et 400nm le rendement relatif varie entre 100% et 78%.

La figure 3 est un graphe, réalisé en mode synchrone, qui représente la variation d'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde du composé de l'exemple 1. Ce graphe fait bien apparaître la capacité d'absorption des UV du composé puisque l'intensité de réflexion est  
 25 pratiquement nulle pour une longueur d'onde inférieure à environ 425nm.

## EXEMPLE 3

Cet exemple illustre l'utilisation dans un film polymère d'un additif selon l'invention.

30 Le produit obtenu à l'exemple 1 est étuvé pendant 12h à 90°C. Il est ensuite mélangé en mélangeur cube pendant 10 minutes avec du PEBD

Lacqtène 1020FN24, du PEG 400 (agent collant) et un antioxydant Irganox B225. Les formulations mises en œuvre sont les suivantes :

PEBD Lacqtène 1020FN24	1495,5g
Silicate exemple 1	1,5g
Irganox B225 (0,1%)	1,5g
PEG 400 (0,1%)	1,5g
Total	1500g

5 La mise en œuvre est réalisée sur une extrudeuse double vis ZSK30 sur laquelle est adaptée une filière plate de 30cm de largeur et d'ouverture réglable ainsi qu'une machine de film cast permettant d'étirer le film en sortie d'extrudeuse afin de l'amener à l'épaisseur de 100µm.

10 La température dans l'extrudeuse et dans la filière pour film est de 180°C. La température à l'entrée de la machine film cast est de 70°C. Les autres conditions sont les suivantes :

vitesse vis	débit trémie	vitesse cylindres	couple bavis	pression sortie filière
96tpm	4kg/h	2,3m/min	6,3A	49bars

15 Le film obtenu émet une couleur pourpre lorsqu'il est soumis à un éclairage d'une longueur d'onde de 370nm.

#### EXEMPLE 4

20 Cet exemple donne des résultats de mesures colorimétriques faites sur un polymère du type de celui de l'exemple 3.

On prépare des films de la même manière que dans l'exemple 3 avec le produit de l'exemple 1 qui, toutefois, n'a pas subi de traitement à l'étuve.

On donne ci-dessous les formulations mises en œuvre dans les différents essais.

	Essai 1 témoin	Essai 2	Essai 3	Essai 4 témoin
PEBD Lacqtène 1020FN24	1500g	1497g	1474,5g	1477,5
Silicate exemple 1		1,5g	1,5g	
HALS			22,5g	22,5g
PEG 400 (0,1%)		1,5g	1,5g	
Total	1500g	1500g	1500g	1500g

HALS est un additif connu anti-UV (50% Tinuvin622-50% Chimisorb 944).

5 Les films réalisés ont une épaisseur comprise entre 110  $\mu\text{m}$  et 130  $\mu\text{m}$ .

Les films obtenus sont placés sur une carte contraste et on mesure les coordonnées chromatiques L, a et b sur un fond blanc avec un spectrocolorimètre Minolta 508d, la composante spéculaire étant incluse. Ces coordonnées sont données dans le système CIE 1976 (L, a et b) tel que défini  
10 par la Commission Internationale d'Eclairage et répertorié dans le Recueil des Normes Françaises (AFNOR), couleur colorimétrique n° X08-12, n° X08-14 (1983). On effectue aussi une mesure de Haze avec un haze-mètre XL-211 Hazegard de Byk-Garner.

15 On donne ci-dessous les valeurs obtenues.

	L blanc	L noir	a	b	$\Delta E$ blanc	HAZE
Essai 1	92,14	42,96	-0,92	4,06	0	6,4
Essai 2	91,88	42,94	-0,91	4,19	0,3	8,5
Essai 3	92,05	42,89	-0,95	4,07	0,11	7,6
Essai 4	92,05	42,73	-0,95	4,11	0,12	8,8

Le film de l'essai 1 est incolore. Le  $\Delta E$  blanc varie dans des proportions qui sont en deçà des incertitudes de la mesure ce qui montre que l'addition du  
20 composé de l'invention n'entraîne pas de modification de la couleur du film, il n'y a pas de jaunissement par exemple. Enfin, la mesure Haze permet d'évaluer la transparence du film. Il n'y a pas non plus de variation significative de la transparence.

Enfin, dans la gamme de longueur d'ondes de 250 nm à 750 nm on  
25 n'observe aucune modification notable du spectre de transmission entre le film

de l'essai témoin 1 et le film de l'essai 2 ni entre celui de l'essai 3 et celui de l'essai témoin 4.

#### EXEMPLE 5

5 Cet exemple concerne l'utilisation du produit de l'exemple 1 dans la préparation d'un vernis à ongles.

Ce vernis est une base transparente commercialisée par la société GEMEY (3,55 g) et contenant :

10 - à titre de solvant : de l'acétate d'éthyle, de l'acétate de butyle et de la nitrocellulose

- un copolymère anhydride phtalique/glycerine/décanoate de glycidyle

- de l'alcool isopropylique

- un citrate d'acétyle et de tributyle

- du stéaralkonium hectorite

15 - de l'éthyl tosylamide

- de l'acide citrique

- de l'oxyde de polyéthylène

- du mica

On ajoute 3% en masse du produit de l'exemple dans la base ci-dessus.

20 Sous un rayonnement UV de 370 nm, le vernis obtenu émet une lumière pourpre.

#### EXEMPLE 6

25 Cet exemple concerne l'utilisation du produit de l'exemple 1 dans la préparation d'un gel coiffant.

On utilise un gel coiffant commercialisé par la société Garnier (FRUCTIS STYLE) et contenant :

- de l'eau

- de l'alcool dénaturé

30 - un copolymère PVP/Diméthylaminoéthylméthacrylate

- un guar hydroxypropyl

- de l'hydroxypropylcellulose

- une huile de castor hydrogénée PEG40

- du PEG -192 (apricot kernel glycerides)

35 - du PEG 70 (mango glycerides)

- de la triéthanolamine

- du polyquaternium – 11

- du diméthicone copolyol



15

- du pentenate de pentasodium
- du 4-benzophenone
- du propylène glycol
- un carbomer

5

- un actif de fruit (citrus limonum)
- un parfum

On ajoute au gel ci-dessus 0,5% en masse de produit de l'exemple .

Sous un rayonnement UV de 370 nm, le gel obtenu émet une lumière  
pourpre.

10

## REVENDICATIONS

- 5 1- Matériau transformant la lumière du type comprenant une matrice et un additif, caractérisé en ce qu'il comprend à titre d'additif un composé de formule :
- $$\text{Ba}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Mg}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Si}_2\text{O}_8 \quad (1)$$
- dans laquelle  $0 < x \leq 0,3$  et  $0 < y \leq 0,3$ .
- 10 2- Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice est à base d'un polymère.
- 3- Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice est à base
- 15 d'une peinture ou vernis ou d'un latex.
- 4- Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un composé de formule (1) précitée dans laquelle  $0,0001 \leq x \leq 0,25$  et  $0,0001 \leq y \leq 0,25$ .
- 20 5- Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un composé de formule (1) précitée dans laquelle  $0,01 \leq x \leq 0,03$  et  $0,04 \leq y \leq 0,06$ .
- 25 6- Matériau selon l'une des revendications 2 et 4 à 5, caractérisé en ce que la matrice est à base d'un polymère choisi dans le groupe comprenant les polyéthylènes basse densité, les polyéthylènes basse densité linéaires, les polyéthylènes obtenus par synthèse métallocène, le polychlorure de vinyle, le polyéthylène téréphtalate, le polystyrène, le polyméthylméthacrylate, le
- 30 polyéthylène d'alcool vinylique, les mélanges et copolymères à base de ces (co)polymères, le polycarbonate.
- 7- Matériau selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la matrice est un vernis à ongles.
- 35 8- Matériau selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la matrice est un gel coiffant.

9- Parois de serre, caractérisée en ce qu'elle comprend un matériau selon l'une des revendications 1, 2, 4 à 6.

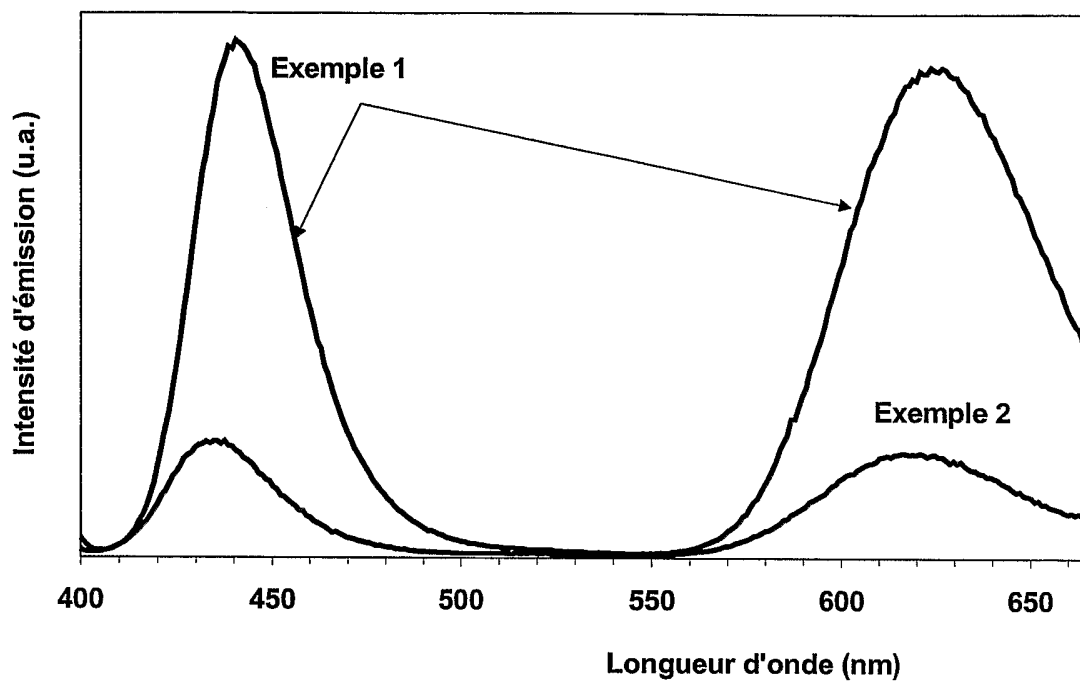


Figure 1

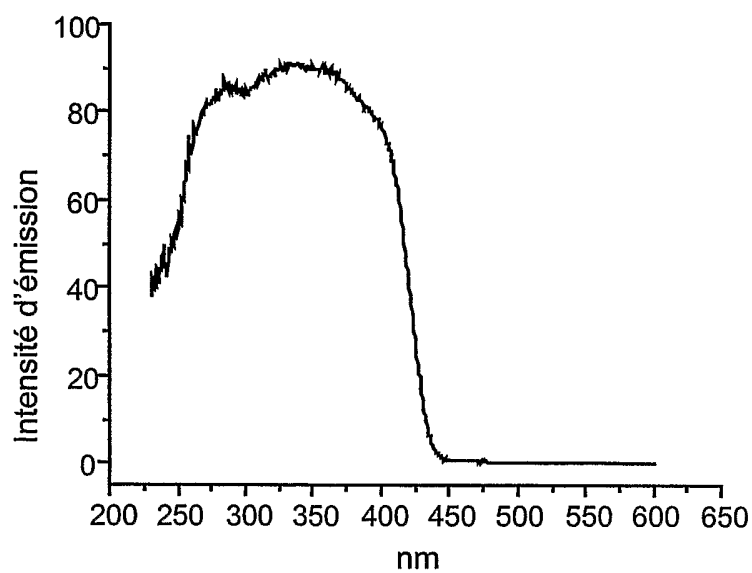


Figure 2

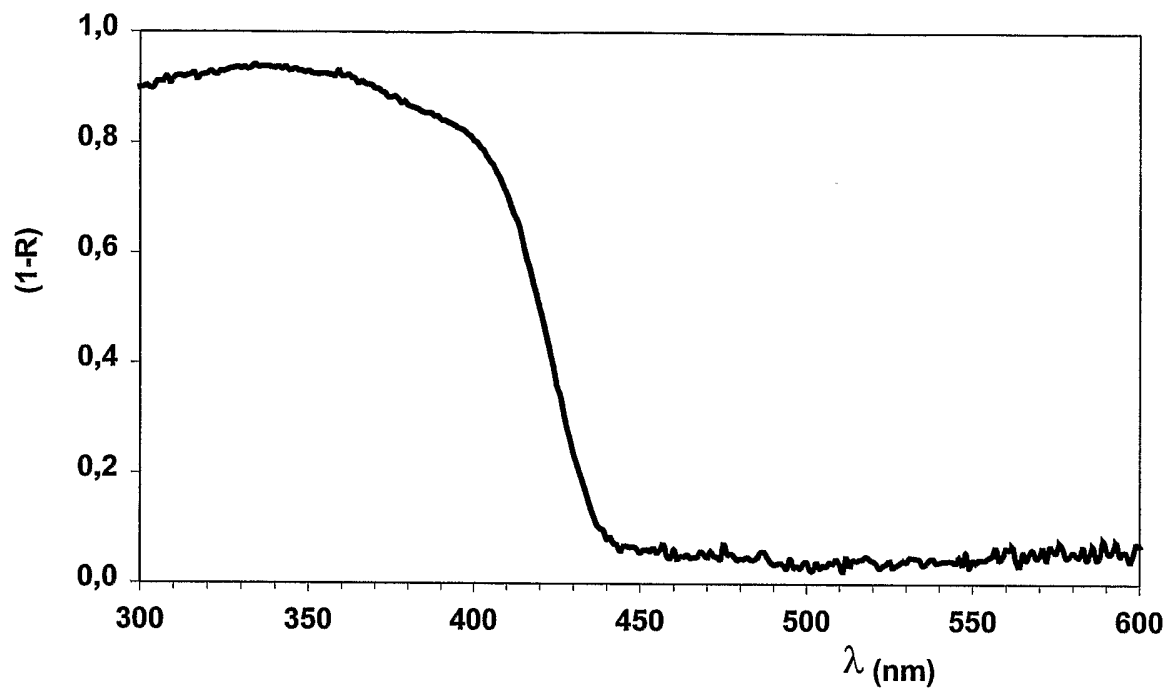


Figure 3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 03/03283

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C09K11/79 C08K3/34 C08K3/00 A01G9/00 A61K7/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09K C08K A01G A61K		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 829 546 A (BRITISH THOMSON HOUSTON CO LTD) 2 March 1960 (1960-03-02) the whole document ---	1-8
Y	US 5 194 332 A (KASENGA ANTHONY F ET AL) 16 March 1993 (1993-03-16) the whole document ---	1-8
A	EP 0 972 815 A (XIAO ZHIQIANG ;XIAO ZHIGUO (US)) 19 January 2000 (2000-01-19)	1-6
Y	the whole document ---	7,8
A	EP 0 921 172 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 9 June 1999 (1999-06-09) the whole document ---	1-6
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
° Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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.	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">15 March 2004</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">30/03/2004</p>	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Doslík, N</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 03/03283

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 853 706 A (KLAR CINDI) 29 December 1998 (1998-12-29) the whole document -----	8
Y	DE 201 03 618 U (SEIDENBUSCH) 6 September 2001 (2001-09-06) the whole document -----	7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/FR 03/03283

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 829546	A	02-03-1960	NONE		
US 5194332	A	16-03-1993	US	5185180 A	09-02-1993
EP 0972815	A	19-01-2000	AU	5396798 A	20-10-1998
			EP	0972815 A1	19-01-2000
			JP	2001518972 T	16-10-2001
			WO	9842798 A1	01-10-1998
			CN	1194292 A ,B	30-09-1998
			US	6093346 A	25-07-2000
EP 0921172	A	09-06-1999	JP	11140437 A	25-05-1999
			CN	1225382 A	11-08-1999
			EP	0921172 A1	09-06-1999
			US	6096243 A	01-08-2000
US 5853706	A	29-12-1998	US	5843415 A	01-12-1998
DE 20103618	U	02-08-2001	DE	20103618 U1	02-08-2001



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 03/03283

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 C09K11/79 C08K3/34 C08K3/00 A01G9/00 A61K7/00		
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> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C09K C08K A01G A61K		
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 réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX		
<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
Y	GB 829 546 A (BRITISH THOMSON HOUSTON CO LTD) 2 mars 1960 (1960-03-02) le document en entier ---	1-8
Y	US 5 194 332 A (KASENGA ANTHONY F ET AL) 16 mars 1993 (1993-03-16) le document en entier ---	1-8
A	EP 0 972 815 A (XIAO ZHIQIANG ;XIAO ZHIGUO (US)) 19 janvier 2000 (2000-01-19) le document en entier ---	1-6
Y		7,8
A	EP 0 921 172 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 9 juin 1999 (1999-06-09) le document en entier ---	1-6
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "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) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"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 "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 "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 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <p style="text-align: center;">15 mars 2004</p>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <p style="text-align: center;">30/03/2004</p>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <p style="text-align: center;">Dostik, N</p>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 03/03283

## 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	US 5 853 706 A (KLAR CINDI) 29 décembre 1998 (1998-12-29) le document en entier -----	8
Y	DE 201 03 618 U (SEIDENBUSCH) 6 septembre 2001 (2001-09-06) le document en entier -----	7

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR 03/03283

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 829546	A	02-03-1960	AUCUN	
US 5194332	A	16-03-1993	US 5185180 A	09-02-1993
EP 0972815	A	19-01-2000	AU 5396798 A EP 0972815 A1 JP 2001518972 T WO 9842798 A1 CN 1194292 A ,B US 6093346 A	20-10-1998 19-01-2000 16-10-2001 01-10-1998 30-09-1998 25-07-2000
EP 0921172	A	09-06-1999	JP 11140437 A CN 1225382 A EP 0921172 A1 US 6096243 A	25-05-1999 11-08-1999 09-06-1999 01-08-2000
US 5853706	A	29-12-1998	US 5843415 A	01-12-1998
DE 20103618	U	02-08-2001	DE 20103618 U1	02-08-2001