



(51) Classification internationale des brevets :

H01F 1/00 (2006.01) H01F 1/36 (2006.01)
C04B 35/26 (2006.01) H01F 1/44 (2006.01)
G03G 9/083 (2006.01) H01F 41/14 (2006.01)
H01F 1/34 (2006.01) H01F 41/16 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2015/053491

(22) Date de dépôt international :

14 décembre 2015 (14.12.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

1462426 15 décembre 2014 (15.12.2014) FR

(71) Déposants : UNIVERSITE PAUL SABATIER - TOULOUSE III [FR/FR]; 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, 75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs : BACO, Valérie; 227 Chemin d'Enroux, 31860 Labarthe Sur Leze (FR). HUGUET, Laurent; 24

rue Edouard Baudrimont, 31400 Toulouse (FR). GOU-GEON, Michel; Bâtiment D, 47 Chemin de Rivalsupervic, 31400 Toulouse (FR). LE TRONG, Hoa; Résidence Pythagore, Ch. 2207, 118 Route de Narbonne, 31077 Toulouse (FR). TAILHADES, Philippe; 16 avenue de Gameville, La Clairière, 31650 Saint-orens (FR).

(74) Mandataires : GOULARD, Sophie et al.; Ipsilon Brema-loyer, Le Centralis, 63 avenue du Général Leclerc, 92340 Bourg-la-Reine (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : MATERIAL CONSISTING OF FRIABLE MICROMETRIC AGGREGATES COMPRISING NANOMETRIC PARTICLES

(54) Titre : MATÉRIAU CONSTITUÉ D'AGRÉGATS FRIABLES MICROMÉTRIQUES COMPRENANT DES PARTICULES NANOMÉTRIQUES

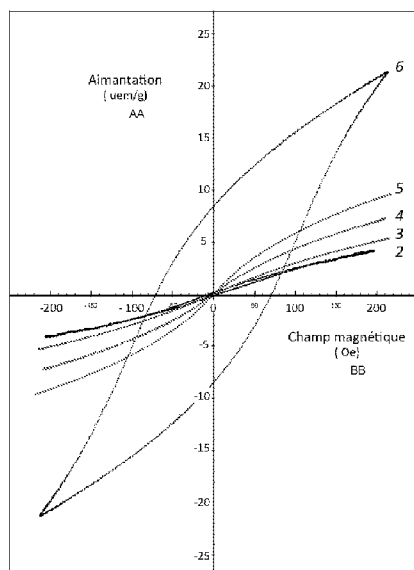


FIG.6

(57) Abstract : The invention relates to a superparamagnetic material consisting of friable micrometric aggregates of nanometric particles, said material being an iron oxide or a mixed iron oxide. The invention also relates to the method for the production thereof and to the uses of same.

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau superparamagnétique constitué d'agrégats micrométriques friables de particules nanométriques, ledit matériau étant un oxyde de fer ou un oxyde mixte de fer, son procédé de préparation et ses utilisations.

AA Magnetisation
BB Magnetic field



TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

MATÉRIAU CONSTITUÉ D'AGRÉGATS FRIABLES MICROMÉTRIQUES COMPRENANT DES PARTICULES NANOMÉTRIQUES

L'invention concerne un matériau superparamagnétique constitué d'agrégats micrométriques de particules nanométriques, ledit matériau étant
5 un oxyde de fer ou un oxyde mixte de fer, son procédé de préparation et ses utilisations.

Elle s'applique typiquement mais non exclusivement au domaine des oxydes magnétiques qui peuvent être notamment utilisés pour la préparation de suspensions stables (e.g. encres magnétiques).

10 Les poudres d'oxydes magnétiques comprenant au moins du fer ont suscité beaucoup d'intérêt, en particulier pour leurs propriétés ferrimagnétiques et leur utilisation dans le domaine de l'enregistrement magnétique de données. Le ferrimagnétisme est une propriété magnétique de certains corps solides. Dans un matériau ferrimagnétique, les moments
15 magnétiques permanents portés par les cations métalliques (e.g. cations Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le cas de la magnétite de formule Fe_3O_4), sont organisés en deux sous-réseaux magnétiques, d'intensités d'aimantation différentes, couplés de façon antiparallèle. Ce couplage existe à l'intérieur d'un domaine de Weiss, en dessous de la température de Curie. Par application d'un champ magnétique
20 uniaxial, les moments magnétiques résultants des différents domaines de Weiss ont tendance à s'orienter dans la direction du champ, voire à se retourner dans le sens du champ selon l'intensité de ce dernier. La courbe donnant l'aimantation d'un matériau ferrimagnétique suivant la direction d'application du champ, en fonction du champ appliqué, présente le plus
25 souvent un phénomène d'hystérésis magnétique et est appelée cycle d'hystérésis magnétique. Au-dessus de la température de Curie, les matériaux ferrimagnétiques deviennent paramagnétiques. Les propriétés magnétiques des oxydes dépendent également de la taille des cristallites.

Ainsi, Tailhades *et al.* [IEEE Transactions on Magnetics, 1990, 26, 1,
30 57-59] ont décrit un procédé de préparation d'un oxyde de fer dopé au bore ferrimagnétique. Ledit procédé comprend une étape de préparation d'un

- oxalate de fer et une étape de chauffage lent de l'oxalate de fer à une température élevée de 630°C environ permettant la décomposition dudit oxalate. Tailhades *et al.* indiquent que ces conditions de chauffage sont essentielles d'une part, pour parvenir à une transformation pseudomorphe et
- 5 d'autre part, pour obtenir des particules d'oxyde de fer de morphologie et de taille contrôlées. Une transformation pseudomorphe implique que les particules d'oxyde obtenues à l'issue de l'étape de chauffage présentent une forme et une taille quasiment homothétiques de celles du précurseur de départ (i.e. de l'oxalate de fer). Tailhades *et al.* montrent que l'oxyde de fer
- 10 obtenu présente une surface spécifique faible (i.e. de l'ordre de 15 m²/g) et comprend des particules de taille comprise entre 0,15 et 0,20 µm environ. Ainsi, le protocole de décomposition thermique du précurseur de départ est spécifique. Lorsque l'étape de chauffage de l'oxalate de fer est réalisée trop rapidement, des particules de fer métallique se forment transitoirement.
- 15 Celles-ci, pyrophoriques, induisent un frittage ultérieur, plus intense, des particules d'oxyde, une augmentation de la taille et une modification de la morphologie desdites particules (surface spécifique de l'ordre de 5 m²/g). La formation de suspensions stables à partir de telles particules n'est alors pas envisageable.
- 20 La réduction de la taille des particules permet de modifier les propriétés magnétiques des oxydes (apparition du superparamagnétisme) et a conduit à des applications potentielles en catalyse, dans les domaines de la biologie et du biomédical (e.g. agents de contraste en IRM), et surtout dans le domaine des encres magnétiques. Le superparamagnétisme apparaît
- 25 généralement dans un matériau ferro ou ferrimagnétique constitué de particules suffisamment petites (e.g. nanoparticules de diamètre inférieur à 50 nm environ, suivant le matériau). Les nanoparticules sont dites « superparamagnétiques » car l'allure de la courbe de leur aimantation en fonction du champ appliqué ressemble à celle d'un matériau paramagnétique.
- 30 Collectivement, l'aimantation des nanoparticules est nulle à champ nul et l'aimantation induite par application d'un champ magnétique est quasiment proportionnelle au champ appliqué sur toute la première partie de la courbe.

Pour un champ donné cependant, l'aimantation d'un matériau superparamagnétique est beaucoup plus grande, «d'où le préfixe *super*», que celle d'un matériau paramagnétique classique, à nombre équivalent de moments dipolaires magnétiques atomiques, car l'agencement de ces derniers
5 est bien différent dans chacun des matériaux.

Des nanoparticules formant un matériau superparamagnétique présentent le double avantage de pouvoir subir une attraction forte par un aimant, et de ne pas s'agréger en l'absence de champ magnétique (i.e. absence d'aimantation spontanée). L'aimantation d'un tel matériau sous
10 l'effet de l'application d'un champ magnétique ne décrit plus de cycle d'hystérésis magnétique. Les nanoparticules d'un tel matériau peuvent alors être dispersées dans un liquide pour former une suspension stable.

Diverses méthodes de synthèse ont été décrites dans la littérature pour préparer des nanoparticules superparamagnétiques. A titre d'exemple,
15 Carvalho *et al.* [Applied Surface Science, 2013, 275, 84-87] ont décrit la préparation de nanoparticules superparamagnétiques de magnétite de taille comprise entre 12 nm et 20 nm environ par un procédé de broyage d'un mélange comprenant une poudre de fer métallique et de l'eau à l'aide d'un broyeur à billes.

20 Le brevet US 5,500,141 décrit également la préparation de nanoparticules superparamagnétiques et d'une encre magnétique comprenant lesdites nanoparticules. Ces nanoparticules superparamagnétiques répondent à la formule $M_vMn_wZn_xFe_yO_z$, dans laquelle M est Co et/ou Ni, v et w sont chacun compris entre 0 et 0,998, x est compris entre 0,001 et 0,998, y est
25 compris entre 2,001 et 2,998, z est compris entre 3,001 et 4, v+w+x est compris entre 0,002 et 0,999, v+w+x+y = 3, v > 0 si w = 0 et w > 0 si v = 0. Ces nanoparticules superparamagnétiques sont préparées en dissolvant des sels (e.g. chlorures) des métaux correspondants dans de l'eau, en co-précipitant les sels à un pH adapté, en chauffant la solution résultante à
30 70-75°C, en filtrant le précipité obtenu, puis en le séchant à 80°C pour former une poudre nanométrique. Cette poudre nanométrique est ensuite mise en suspension dans une solution organique ou aqueuse en présence d'additifs

adéquats (e.g. dispersants) destinés à optimiser les propriétés rhéologiques, la stabilité, la mouillabilité, etc... pour former une encre magnétique stable. Cette encre magnétique stable peut ensuite être projetée et déposée sur un substrat aux moyens de buses, notamment par technologie jet d'encre, pour
5 former une ou plusieurs couches d'un matériau magnétique sur ledit substrat. Une étape ultérieure de cuisson (i.e. de frittage) confère audit matériau ses propriétés fonctionnelles (magnétique doux ou dur, etc...). Toutefois, la manipulation de nanoparticules sous forme de poudre pose des problèmes d'hygiène et de sécurité et fait actuellement souvent l'objet d'un rejet
10 systématique de la part des industriels. En effet, il a déjà été constaté que les nanoparticules se déposent dans les voies pulmonaires profondes dans des proportions plus importantes que les particules de grande taille. Une activité physique intense augmente ce dépôt. Un coup de soleil ou des lésions sur la peau suffirait à permettre le passage de la barrière dermique par les
15 nanoparticules et enfin, les nanoparticules peuvent transporter des contaminants connus pouvant conduire ensuite, même à faible dose, à un effet toxique avéré (par exemple à une altération masquée de l'ADN). D'un point de vue industriel, la manipulation et la formation de nanoparticules peut conduire au colmatage des appareils. En outre, la préparation des nanoparticules par
20 co-précipitation entraîne généralement des difficultés de séparation des phases liquide et solide, l'utilisation de grandes quantités de solvant lors des lavages, des temps de filtration longs et des équipements de lavage et filtration spéciaux, induisant une augmentation de leur coût de production.

La demande de brevet DE 4 309 333 propose la préparation de
25 particules superparamagnétiques constituées d'agrégats de petites particules superparamagnétiques mono-domaines stabilisées de fer, d'hydroxyde de fer, d'oxyde de fer hydraté, ou d'oxyde de fer éventuellement mixte de taille comprise entre 3 et 20 nm environ, lesdits agrégats ayant une taille comprise entre 10 et 1000 nm. Le procédé de préparation des agrégats comprend une
30 étape de dissolution de sels de fer et d'autres métaux tels que le zinc dans de l'eau, une étape de co-précipitation des sels à un pH adapté, une étape de chauffage de la dispersion résultante à 100-110°C environ et à un pH compris

entre 3 et 7 permettant l'agglomération spontanée des petites particules mono-domaines pour former des agrégats desdites petites particules, et une étape de filtration afin d'obtenir une poudre. Ladite poudre est ensuite mise en contact avec un agent stabilisant (e.g. phosphates, thiophosphates, etc....) afin

5 de former des agrégats de petites particules superparamagnétiques mono-domaines stabilisées pour éviter une agrégation supplémentaire. Ces agrégats peuvent être utilisés dans le domaine du diagnostic médical et/ou de la thérapie médicale, et sont capables de se dissoudre ou se désagréger dans le corps d'un patient. Ce procédé présente toutefois plusieurs inconvénients.

10 D'une part, l'étape de chauffage conduisant à la formation d'agrégats n'est pas complète. En effet, il est nécessaire d'utiliser un aimant permanent après l'étape de stabilisation et d'effectuer plusieurs lavages et séparations afin de séparer les agrégats des petites particules mono-domaines restantes. Par ailleurs, les agrégats obtenus ne comprennent pas uniquement les phases

15 oxydes souhaitées mais également de l'hydroxyde de fer et/ou de l'oxyde de fer hydraté et/ou du fer qui peuvent altérer les propriétés magnétiques du matériau final. En particulier, un mélange de phases associé à une large dispersion de taille des agrégats peuvent engendrer une ségrégation, c'est-à-dire la formation d'une hétérogénéité de composition dans l'encre,

20 certaines phases pouvant par exemple sédimenter de manière préférentielle. Or, un tel mélange de phases différentes et hétérogènes en taille n'est pas approprié pour être utilisé comme encre magnétique. En outre, les agents stabilisants utilisés tels les phosphates, peuvent être pénalisants puisqu'ils peuvent détériorer la qualité du frittage ultérieur du matériau (i.e. après le

25 dépôt de l'encre). Enfin, ces agrégats sont de taille trop importante pour pouvoir être utilisés en tant que tels dans une encre magnétique éjectable (e.g. colmatage des buses ou têtes de dépôt). La présence de petites particules nanométriques libres en mélange avec les agrégats peut aussi poser des problèmes d'hygiène et de sécurité tels que ceux évoqués précédemment.

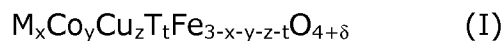
30 Ainsi, le but de la présente invention est de pallier les inconvénients de l'art antérieur précité et de fournir un matériau superparamagnétique à base d'oxyde de fer ou d'un oxyde mixte de fer, ledit matériau étant économique, non toxique pour l'environnement, les manipulateurs et les utilisateurs, et

pouvant être facilement manipulé et utilisé dans de nombreuses applications, et notamment dans le domaine des encres magnétiques.

Un autre but de l'invention est de fournir un procédé de préparation dudit matériau superparamagnétique, qui soit simple, économique, plus respectueux de l'environnement, qui conduise à un matériau facilement transformable pour être utilisé dans de nombreuses applications, et notamment dans le domaine des encres magnétiques ou pour la préparation de matériaux aux propriétés magnétiques modulables (matériau magnétique dur, doux, etc...).

10 Ces buts sont atteints par l'invention qui va être décrite ci-après.

L'invention a donc pour premier objet un matériau superparamagnétique caractérisé en ce qu'il répond à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

- 15 - Fe est à l'état d'oxydation (+III) ;
- Cu est à l'état d'oxydation (+II) ;
- Co est à l'état d'oxydation (+II) ;
- M est un métal à l'état d'oxydation (+II) (i.e. un cation métallique M(II)) et il est choisi parmi le manganèse (Mn), le zinc (Zn), le nickel (Ni), le magnésium
- 20 (Mg), le fer (Fe) et un de leurs mélanges ;
- T est un métal à l'un quelconque des états d'oxydation (+I), (+II), (+III), (+IV), (+V) ou (+VI) (i.e. un cation métallique T(I), T(II), T(III), T(IV), T(V) ou T(VI)) et il représente un métal (i.e. un cation métallique) différent de Fe(III), M(II), Co(II) et Cu(II) ;
- 25 - $0 \leq x \leq 1,5$, et de préférence $0,5 \leq x \leq 0,95$ lorsque $0 \leq y < 0,1$ et $0 \leq z < 0,3$;
- $0 \leq y \leq 1$, et de préférence $0,3 \leq y \leq 1$ lorsque $0 \leq x \leq 0,7$ et $0 \leq z < 0,3$;
- $0 \leq z \leq 1$, et de préférence $0 \leq z \leq 0,3$;

- $x + y + z + t \leq 2,5$;
- $0 \leq t \leq 1,5$, et de préférence $0 \leq t \leq 0,3$;
- $0 \leq \delta \leq 0,5$, et de préférence $0 \leq \delta \leq 0,1$;
- x, y, z, t et δ étant choisis de telle sorte que l'électroneutralité du
5 matériau (I) soit respectée ;

en ce qu'il est constitué d'agrégats micrométriques de particules nanométriques, lesdits agrégats micrométriques présentant une taille moyenne allant de 0,1 à 2 μm environ, et de préférence de 0,5 à 1 μm environ, lesdites particules nanométriques présentant une taille moyenne
10 allant de 1 à 50 nm environ, et de préférence de 5 à 20 nm environ ; et

en ce que les agrégats présentent une forme polyédrique.

Les inventeurs de la présente demande ont ainsi découvert que les agrégats micrométriques de particules nanométriques dudit matériau de formule (I) sont facilement friables, c'est-à-dire que des moyens techniques
15 mécaniques connus de l'homme du métier tels que le broyage ou les ultrasons peuvent conduire facilement à la fragmentation essentiellement complète des agrégats en des particules nanométriques individuelles qui, collectivement, constituent avant fragmentation lesdits agrégats. Ainsi, les particules nanométriques peuvent être « libérées » et utilisées pour la préparation
20 d'encres magnétiques ou d'autres applications nécessitant l'utilisation de particules de taille inférieure à celle des agrégats. Cette libération ou fragmentation ne se fait qu'au moment de la préparation du produit final dans un milieu liquide ou pâteux évitant la dispersion de nanoparticules dans l'environnement ainsi que leur transport ou stockage préalables. En outre, le
25 matériau de l'invention est considéré comme superparamagnétique car son aimantation rémanente et son champ coercitif sont proches de zéro au voisinage de la température ambiante. Il peut donc conduire à la formation d'une suspension dont la stabilité n'est pas perturbée par l'attraction magnétique entre particules nanométriques, ces dernières ne possédant pas
30 d'aimantation spontanée.

Dans la présente invention, l'expression « x, y, z, t et δ étant choisis de telle sorte que l'électroneutralité du matériau (I) soit respectée » signifie que la somme des états de valence des métaux M, Co, Cu, Fe et T pondérée par leur teneur respective x, y, z, (3-x-y-z-t) et t est égale à $8+2\delta$.

5 Dans la présente invention, l'expression « agrégats micrométriques de particules nanométriques » signifie des agrégats dont la composition chimique à l'échelle de l'agrégat est identique d'un agrégat à l'autre, chacun des agrégats représentant un assemblage (ou un ensemble) de particules de tailles nanométriques faiblement liées entre elles par des ponts (ou cols) dudit
10 matériau.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, les particules nanométriques de chaque agrégat sont liées les unes aux autres par des cols (ou jonctions externes ou zones de liaison) et lesdits cols présentent une taille moyenne T_C telle que $T_C \leq 2/3 T_{PN}$, de préférence
15 $T_C \leq 1/2 T_{PN}$, et de préférence encore $T_C \leq 1/3 T_{PN}$, avec T_{PN} représentant la taille moyenne des particules nanométriques de chaque agrégat.

Selon une forme de réalisation particulièrement avantageuse de l'invention, la taille moyenne des cols T_C est comprise entre 0,5 et 10 nm environ, et de préférence entre 1 et 5 nm environ.

20 Lors de la fragmentation ultérieure des agrégats du matériau de formule (I) de l'invention, la libération des particules nanométriques s'effectue principalement par rupture au niveau des cols. De cette façon, les fissures et/ou ruptures transgranulaires sont évitées et les particules nanométriques conservent leur taille et leur morphologie.

25 Dans la présente invention, la taille moyenne (D50) des agrégats, des particules nanométriques et des cols est mesurée par microscopie électronique à transmission à l'aide d'un appareil vendu sous la dénomination commerciale JEM 1400 par la société JEOL.

Les agrégats du matériau de l'invention présentent une forme
30 polyédrique, et de préférence une forme parallélépipédique.

Dans la présente invention, l'expression « forme polyédrique » signifie une forme géométrique à trois dimensions ayant des faces planes qui se rencontrent le long d'arêtes droites.

Cette forme ne peut pas être obtenue par agglomération spontanée de
5 particules nanométriques telle que décrite dans l'art antérieur cité dans la présente demande. En effet, la forme polyédrique des agrégats du matériau de l'invention est obtenue grâce au procédé qui va être décrit ci-après et qui met en œuvre la décomposition thermique pseudomorphe de précurseurs qui ont eux-mêmes une forme polyédrique due à la cristallinité du précurseur.

10 Ainsi, les agrégats du matériau de formule (I) de l'invention s'inscrivent dans des volumes polyédriques homothétiques des volumes dans lesquels s'inscrivent les particules du précurseur métal-acide organique qui va être décrit ci-après.

Par ailleurs, le matériau superparamagnétique répondant à la formule
15 (I) de la présente invention est un matériau essentiellement constitué d'une phase pure ou d'un mélange polyphasé d'oxydes. En outre, ledit matériau est sous la forme de poudre (i.e. matériau pulvérulent). Le matériau de l'invention n'est donc pas sous la forme d'un film.

L'expression « essentiellement constitué d'une phase pure d'oxyde ou
20 d'un mélange polyphasé d'oxydes » signifie que le matériau de formule (I) peut comprendre en plus de la phase pure d'oxyde ou du mélange polyphasé d'oxydes, un ou plusieurs sels résiduels de fer et/ou de métaux M', Co, Cu et T' (e.g. oxalates) utilisés dans le procédé tel que décrit ci-après et/ou un ou plusieurs éléments dopants choisis parmi le bore, le phosphore, le sodium, le
25 silicium et un de leurs mélanges.

Les sels résiduels peuvent être présents en quantité strictement inférieure à 5% en masse par rapport à la masse totale dudit matériau.

Les éléments dopants peuvent constituer des phases secondaires minoritaires qui sont présentes en quantité strictement inférieure à 0,5% en
30 masse par rapport à la masse totale dudit matériau.

En d'autres termes, le matériau de l'invention ne comprend pas d'élément à l'état métallique (i.e. à l'état d'oxydation zéro), notamment de fer, de métal M, de cobalt, de cuivre et de métal T ; il ne comprend pas d'oxyde de fer hydraté, d'oxyde de métal M hydraté, d'oxyde de cobalt hydraté, d'oxyde de cuivre hydraté et d'oxyde de métal T hydraté ; et il ne comprend pas non plus d'hydroxyde de fer, d'hydroxyde de métal M, d'hydroxyde de cobalt, d'hydroxyde de cuivre, d'hydroxyde de métal T et d'agents stabilisants.

Selon un mode de réalisation particulier, le matériau de formule (I) présente une surface spécifique allant de 100 à 400 m²/g environ, de préférence de 150 à 350 m²/g environ, et de préférence encore de 180 à 280 m²/g environ.

Dans la description qui va suivre et sauf mention contraire explicite, toutes les valeurs de surface spécifique indiquées ont été calculées par la méthode B.E.T (i.e. méthode de Brunauer, Emmett et Teller, 1938) à l'aide d'un appareil vendu sous la dénomination commerciale Tristar II 3020 par la société Micromeritics.

Le matériau de l'invention est facilement manipulable dans de bonnes conditions d'hygiène et de sécurité puisqu'il est constitué d'agrégats de taille micrométrique.

Le métal T peut être choisi parmi le titane (Ti), le molybdène (Mo), le vanadium (V), l'étain (Sn), le cobalt (Co) à l'état d'oxydation (+III), le manganèse (Mn) à l'état d'oxydation (+III), le cuivre à l'état d'oxydation (+I) et un de leurs mélanges.

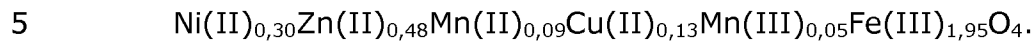
Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, l'un quelconque de x, y, z ou t est différent de 0.

Selon une première variante, le matériau de l'invention ne comprend pas de cobalt. Ainsi, y = 0 et T est différent de Co(III).

Dans cette première variante, le métal M est de préférence choisi parmi Zn, Mn, Ni et un de leurs mélanges.

Dans cette première variante, le métal T peut être Mn à l'état d'oxydation (+III).

Dans un mode de réalisation particulier de cette première variante, le matériau répond à la formule (I) suivante :



Selon une deuxième variante, le matériau de l'invention ne comprend pas de cuivre. Ainsi, $z = 0$ et T est un métal (i.e. un cation métallique) différent de Cu(I).

10 Selon une troisième variante, le matériau de l'invention ne comprend pas de métal T. Ainsi, $t = 0$.

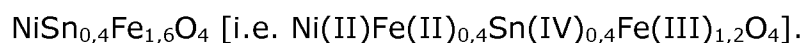
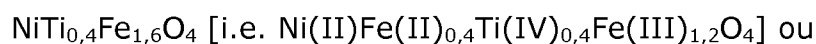
Selon une quatrième variante, le matériau de l'invention ne comprend pas de métal T et de cobalt. Ainsi, $y = 0$ et $t = 0$.

Selon une cinquième variante, le matériau de l'invention ne comprend pas de métal M et de métal T. Ainsi, $x = 0$ et $t = 0$.

15 Dans un mode de réalisation particulier de cette cinquième variante, le matériau répond à la formule (I) : CoFe_2O_4 ou CuFe_2O_4 .

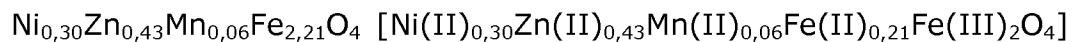
Selon une sixième variante, le matériau de l'invention ne comprend pas de cobalt et de cuivre. Ainsi, $y = 0$, $z = 0$ et T est un métal (i.e. un cation métallique) différent de Cu(I) et de Co(III).

20 Dans un mode de réalisation particulier de cette sixième variante, le matériau répond à la formule (I) :

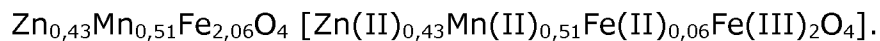


25 Selon une septième variante, le matériau de l'invention ne comprend pas de cobalt, de cuivre et de métal T. Ainsi, $y = 0$, $z = 0$ et $t = 0$.

Dans un mode de réalisation particulier de cette septième variante, le matériau répond à la formule (I) :



ou



Le matériau de formule (I) de la présente invention a une structure de
5 type spinelle.

L'invention a pour deuxième objet un procédé de préparation d'un
matériau conforme au premier objet de l'invention, caractérisé en ce qu'il
comprend au moins une étape i) de chauffage à une température allant de
250 à 500°C environ d'un sel de fer d'un acide organique ou d'un sel mixte de
10 fer et de métal M' d'un acide organique, ledit métal M' étant choisi parmi Mn,
Zn, Ni, Mg, Cu, Co, un métal T' différent des métaux précités et un de leurs
mélanges, ledit sel d'acide organique étant décomposable à une température
inférieure ou égale à 400°C environ.

Le métal T' peut être choisi parmi le titane (Ti), le molybdène (Mo), le
15 vanadium (V), l'étain (Sn) et un de leurs mélanges.

Le fer et les métaux M' présents dans le sel mixte de fer et de métal M'
d'un acide organique de l'étape i) peuvent être à l'un quelconque des états
d'oxydation (+I), (+II), (+III), (+IV), (+V) ou (+VI). Le fer présent dans le
sel de fer d'un acide organique de l'étape i) peut être à l'état
20 d'oxydation (+III) et/ou (+II).

Le fer et les métaux M' présents dans le sel mixte de fer et de métal M'
d'un acide organique de l'étape i) vont permettre de former du Fe(III) et un
ou plusieurs des : Co(II), Cu(II), métal M (II) et métal T pouvant être
présents dans le matériau de l'invention.

25 Le procédé conforme au second objet de l'invention permet en
seulement une étape de conduire de façon reproductible à partir d'un
précurseur métal-acide organique à un matériau pulvérulent
superparamagnétique constitué d'agrégats micrométriques de particules
nanométriques tel que défini dans le premier objet de la présente invention. Il
30 permet en particulier de contrôler la taille, la morphologie, et les propriétés
magnétiques du matériau obtenu.

Dans l'invention, un précurseur métal-acide organique désigne soit un sel de fer d'un acide organique, soit un sel mixte de fer et de métal M' d'un acide organique.

Le procédé de l'invention permet également d'éviter le traitement
5 (séparation, lavages multiples) et la manipulation à l'état pulvérulent d'entités nanométriques libres, tout en permettant la formation de nanoparticules contenues dans des agrégats micrométriques. Le procédé permet ainsi de résoudre des problèmes de procédé et d'hygiène et de sécurité susceptibles de freiner le développement d'une nouvelle technologie ou d'en impacter
10 fortement le coût de mise en œuvre.

L'étape i) de chauffage est effectuée de préférence à une température allant de 250 à 400°C environ, et de préférence encore de 250 à 350°C environ.

L'étape i) de chauffage peut être réalisée à une vitesse de chauffe
15 allant de 5 à 150°C/heure environ, de préférence allant de 5 à 80°C/heure environ, et de préférence allant de 10 à 50°C/heure environ, notamment pendant 1 à 2 heures.

L'étape i) de chauffage peut être effectuée sous air ou sous atmosphère contrôlée.

20 Lorsqu'elle est effectuée sous atmosphère contrôlée, elle est de préférence réalisée sous azote ou sous un mélange azote-hydrogène-vapeur d'eau, et de préférence encore sous azote.

Le précurseur métal-acide organique est de préférence décomposable à une température inférieure ou égale à 300°C environ.

25 Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le sel de fer d'un acide organique (respectivement le sel mixte de fer et de métal M' d'un acide organique) peut être choisi parmi les carboxylates de fer (respectivement les carboxylates mixtes de fer et de métal M'), les carbonates de fer (respectivement les carbonates mixtes de fer et de métal M') et un de
30 leurs mélanges.

Les carboxylates de fer (respectivement les carboxylates mixtes de fer et de métal M') peuvent être choisis parmi les oxalates, les citrates, les formiates, les malonates et d'autres carboxylates.

Les carboxylates, et en particulier les oxalates, sont préférés.

5 Il convient de noter que le procédé de l'invention permet de conserver la structure initiale ou l'enveloppe primitive du sel de fer d'un acide organique ou du sel mixte de fer et de métal M' d'un acide organique (précurseur métal-acide organique). L'étape i) est alors dite « pseudomorphe ». En d'autres termes, la géométrie des agrégats obtenus à l'issue de l'étape i) est similaire à
10 celle des particules initiales du sel de fer d'un acide organique ou du sel mixte de fer et de métal M' d'un acide organique.

A l'issue de l'étape i), les agrégats du matériau de formule (I) de l'invention s'inscrivent dans des volumes polyédriques homothétiques des volumes dans lesquels s'inscrivaient les particules du précurseur métal-acide
15 organique.

En particulier, les précurseurs métal-acide organiques utilisés dans l'étape i) présentent une symétrie pseudo-orthorhombique et peuvent être sous forme polyédrique, et de préférence sous forme parallélépipédique.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention,
20 l'étape i) comprend les sous-étapes suivantes :

i₁) une sous-étape de chauffage à une température allant de 250 à 400°C environ d'un sel de fer d'un acide organique ou d'un sel mixte de fer et de métal M' d'un acide organique, ledit métal M' étant choisi parmi Mn, Zn, Ni, Cu, Co, Mg, un métal T' différent des métaux précités et un de leurs mélanges,
25 ledit sel d'acide organique étant décomposable à une température inférieure ou égale à 400°C environ, et

i₂) une sous-étape de chauffage à une température allant de 401 à 500°C environ.

Le métal T' est tel que défini précédemment.

La première sous-étape i_1) permet de décomposer thermiquement le sel de fer d'un acide organique ou le sel mixte de fer et de métal M' d'un acide organique.

La deuxième sous-étape i_2) permet d'ajuster la surface spécifique du matériau obtenu à l'issue de l'étape i_1). On parle d'étape de chamottage.

La sous-étape i_1) est de préférence réalisée à une température allant de 250 à 350°C environ.

La sous-étape i_1) est de préférence réalisée à une vitesse de chauffe allant de 5 à 80°C/heure environ, et de préférence allant de 10 à 50°C/heure environ.

La sous-étape i_2) est de préférence réalisée à une température allant de 410 à 470°C environ.

La sous-étape i_2) est de préférence réalisée à une vitesse de chauffe allant de 50 à 150°C/heure environ, et de préférence allant de 80 à 120°C/heure environ.

Le procédé peut comprendre en outre avant l'étape i), une étape i_0) de préparation d'un sel de fer d'un acide organique ou d'un sel mixte de fer et de métal M' d'un acide organique, ledit métal M' étant choisi parmi Mn, Zn, Ni, Cu, Co, Mg, un métal T' différent des métaux précités et un de leurs mélanges, et ledit sel d'acide organique étant décomposable à une température inférieure ou égale à 400°C environ, et de préférence à une température inférieure ou égale à 300°C environ.

L'étape i_0) de préparation d'un sel de fer d'un acide organique ou d'un sel mixte de fer et de métal M' d'un acide organique peut être effectuée selon les sous-étapes suivantes :

i_{0-1}) une étape de mélange :

* d'une solution A d'au moins un sel de fer et éventuellement d'au moins un sel de métal M' dans un solvant, ledit métal M' étant choisi parmi Mn, Zn, Ni, Cu, Co, Mg, un métal T' différent des métaux précités et un de leurs mélanges, avec

* une solution B d'au moins un acide organique ou d'au moins un sel d'un acide organique, dans un solvant,

afin de former un précipité

i_{0-2}) une étape de filtration du précipité,

5 i_{0-3}) au moins une étape de lavage du précipité,

i_{0-4}) une étape de séchage du précipité afin d'obtenir un sel de fer dudit acide organique ou un sel mixte de fer et de métal M' dudit acide organique, ledit métal M' étant choisi parmi Mn, Zn, Ni, Cu, Co, Mg, un métal T' différent des métaux précités et un de leurs mélanges, ledit sel
10 d'acide organique étant décomposable à une température inférieure ou égale à 400°C environ, et de préférence à une température inférieure ou égale à 300°C environ.

Le métal M' présent dans le sel de métal M' de l'étape i_{0-1}) peut être à l'un quelconque des états d'oxydation (+I), (+II), (+III), (+IV), (+V) ou
15 (+VI). Cela dépendra de la disponibilité commerciale des sels selon le métal M' utilisé.

Le fer (II) éventuellement présent dans le sel de fer de l'étape i_{0-1}) et les métaux M' présents dans les sels de métaux M' de l'étape i_{0-1}) vont permettre de former respectivement du Fe(III) et un ou plusieurs des : Co(II),
20 Cu(II), métal M (II) et métal T pouvant être présents dans le matériau de l'invention.

Le sel de fer peut être choisi parmi les sulfates de fer (II), les sulfates de fer (III), les chlorures de fer (II), les chlorures de fer (III), les acétates de fer (II), les nitrates de fer (III) et un de leurs mélanges.

25 Les sulfates et les chlorures de fer (II) sont préférés.

Le sel de métal M' peut être choisi parmi les nitrates de métal M' lorsqu'ils existent, les sulfates de métal M', les chlorures de métal M' et un de leurs mélanges.

Les sulfates et les chlorures de métal M' sont préférés.

Le sel de fer (respectivement le sel de métal M') doit être soluble dans le solvant de la solution A.

Le solvant de la solution A peut être choisi parmi l'eau, les alcools simples, notamment ceux comprenant de 1 à 5 atomes de carbone et une
5 fonction alcool (e.g. méthanol, éthanol), les polyols, notamment ceux comprenant de 2 à 5 atomes de carbone et au moins deux fonctions alcools (e.g. éthylène glycol) et un de leurs mélanges.

L'acide organique peut être choisi parmi l'acide oxalique, l'acide citrique et leur mélange.

10 Le sel d'acide organique peut être l'oxalate d'ammonium.

Le sel d'acide organique (respectivement l'acide organique) doit être soluble dans le solvant de la solution B.

L'acide oxalique et l'oxalate d'ammonium sont préférés.

Le solvant de la solution B peut être choisi parmi l'eau, les alcools
15 simples, notamment ceux comprenant de 1 à 5 atomes de carbone et une fonction alcool (e.g. méthanol, éthanol), les polyols, notamment ceux comprenant de 2 à 5 atomes de carbone et au moins deux fonctions alcools (e.g. éthylène glycol) et un de leurs mélanges.

Le sel de fer (respectivement le sel de métal M') peut présenter une
20 concentration molaire dans la solution A allant de 0,1 à 2 mol/l environ, et de préférence de 0,5 à 1 mol/l environ.

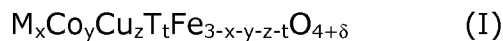
L'acide organique (respectivement le sel d'acide organique) peut présenter une concentration molaire dans la solution B allant de 0,1 à 1 mol/l environ, et de préférence de 0,4 à 0,6 mol/l environ.

25 Lors du mélange de l'étape i_{0-1}), le rapport molaire sel de fer/acide organique ou sel de fer/sel d'acide organique (respectivement sel de métal M'/acide organique ou sel de métal M'/sel d'acide organique) est de préférence inférieur ou égal à 1,2 environ ; et de préférence allant de 0,9 à 1 environ.

L'étape i_{0-3}) de lavage est de préférence réalisée avec de l'eau.

L'étape i_{0-4}) de séchage peut être effectuée à une température allant de 50 à 100°C environ.

L'invention a pour troisième objet un procédé de préparation d'une suspension ou d'une pâte comprenant des particules nanométriques superparamagnétiques, lesdites particules nanométriques superparamagnétiques présentant une taille moyenne allant de 1 à 50 nm environ, et de préférence de 5 à 20 nm environ et répondant à la formule (I) suivante :



10 dans laquelle :

- Fe est à l'état d'oxydation (+III) ;
- Cu est à l'état d'oxydation (+II) ;
- Co est à l'état d'oxydation (+II) ;
- M est un métal à l'état d'oxydation (+II) et il est choisi parmi le
15 manganèse (Mn), le zinc (Zn), le nickel (Ni), le magnésium (Mg), le fer (Fe) et un de leurs mélanges ;
- T est un métal à l'un quelconque des états d'oxydation (+I), (+II), (+III), (+IV), (+V) ou (+VI) et il représente un métal (i.e. un cation métallique) différent de Fe(III), M(II), Co(II) et Cu(II) ;
- 20 - $0 \leq x \leq 1,5$, et de préférence $0,5 \leq x \leq 0,95$ lorsque $0 \leq y < 0,1$ et $0 \leq z < 0,3$;
- $0 \leq y \leq 1$, et de préférence $0,3 \leq y \leq 1$ lorsque $0 \leq x \leq 0,7$ et $0 \leq z < 0,3$;
- $0 \leq z \leq 1$, et de préférence $0 \leq z \leq 0,3$; et
- $x + y + z + t \leq 2,5$;
- 25 - $0 \leq t \leq 1,5$, et de préférence $0 \leq t \leq 0,3$;
- $0 \leq \delta \leq 0,5$, et de préférence $0 \leq \delta \leq 0,1$;
- x, y, z, t et δ étant choisis de telle sorte que l'électroneutralité du matériau (I) soit respectée ; et

ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend :

A) une étape de préparation d'un matériau conforme au premier objet de l'invention ou tel qu'obtenu selon le procédé conforme au deuxième objet de l'invention,

5 B) une étape de mélange du matériau de l'étape A) avec un liquide, et

C) une étape de fragmentation essentiellement complète des agrégats micrométriques dudit matériau dans le mélange de l'étape B) afin d'obtenir une pâte ou une suspension comprenant lesdites particules nanométriques superparamagnétiques répondant à ladite formule (I).

10 Ainsi, le matériau conforme au premier objet de l'invention ou tel qu'obtenu selon le procédé conforme au deuxième objet de l'invention joue le rôle d'un intermédiaire clé ou d'un précurseur puisqu'il permet l'obtention directe d'une suspension de particules nanométriques superparamagnétiques dans un liquide en seulement deux étapes [étapes B) et C)].

15 L'étape B) peut être effectuée avec un liquide choisi parmi l'eau, les alcools simples, notamment ceux comprenant de 1 à 5 atomes de carbone et une fonction alcool (e.g. méthanol, éthanol), les polyols, notamment ceux comprenant de 2 à 5 atomes de carbone et au moins deux fonctions alcools (e.g. éthylène glycol), les huiles végétales telles que des huiles de tournesol
20 ou de soja et les huiles minérales telles que du dodécane.

L'étape C) permet la libération des particules nanométriques contenues dans les agrégats du matériau conforme au premier objet de l'invention et conduit donc à la disparition des agrégats.

L'étape C) peut être effectuée par des moyens mécaniques bien
25 connus de l'homme du métier.

En particulier, l'étape C) peut être réalisée par broyage, notamment à l'aide d'un broyeur à billes, par attrition, notamment à l'aide d'un broyeur à attrition, ou par ultrasons.

L'attrition dans un milieu liquide ou pâteux peut permettre d'éviter la
30 dissémination des particules nanométriques libérées au cours de l'étape C).

La microstructure des agrégats du matériau obtenu à l'étape A) correspond à un « pré-découpage » de particules nanométriques, ce qui permet de faciliter leur dissociation totale lors de l'étape C).

De cette manière, la libération des particules nanométriques ne s'effectue que lors de l'étape C) dans la pâte ou la suspension qui constitue un milieu de confinement et évite ainsi la formation et la dispersion d'un aérosol potentiellement dangereux pour la santé humaine, voire pour l'environnement.

Dans la présente invention, l'expression « fragmentation essentiellement complète » signifie qu'au moins 90% en masse environ, de préférence au moins 95% en masse environ, et de préférence encore au moins 99% en masse environ du matériau conforme au premier objet de l'invention est fragmenté sous forme de particules nanométriques, par rapport à la masse totale dudit matériau.

Le procédé conforme au troisième objet de l'invention permet ainsi de libérer des particules nanométriques superparamagnétiques et de pouvoir ensuite bénéficier de leurs propriétés magnétiques spécifiques dans de nombreuses applications.

Par ailleurs, la subdivision en particules nanométriques au sein d'un agrégat et/ou l'éclatement de l'agrégat en particules nanométriques individuelles au cours de l'étape C) permet d'obtenir une pâte ou une suspension comprenant lesdites particules nanométriques superparamagnétiques qui ne possèdent pas d'aimantation spontanée. Cette caractéristique facilite la formulation de suspensions stables sans additif ou avec une quantité modérée d'additifs (e.g. additifs présents en quantités inférieures ou égales à 2% en masse par rapport à la masse totale de la suspension ou de la pâte). L'aimantation spontanée peut en effet être à l'origine d'interactions attractives entre particules qui rendent très difficile la formulation de suspensions présentant de très faibles taux de sédimentation sur de longues périodes de temps.

Le procédé conforme au troisième objet de l'invention peut comprendre en outre une étape D) de formulation des particules

nanométriques obtenues à l'issue de l'étape C), notamment pour former une encre ou un liquide magnétique.

En particulier, au cours de l'étape D), des dispersants et/ou des plastifiants et/ou des stabilisants, et/ou des humectants peuvent être ajoutés
5 à la suspension ou à la pâte obtenue à l'issue de l'étape C).

Les dispersants, les plastifiants, les stabilisants et les humectants sont bien connus de l'homme du métier.

Le procédé peut comprendre en outre après l'étape C) ou après l'étape D), une étape E) de dépôt de la suspension ou de la pâte comprenant
10 les particules nanométriques superparamagnétiques de formule (I) sur un substrat.

Cette étape E) peut être effectuée aux moyens de buses (têtes de dépôt), notamment par technologie jet d'encre, pour former un matériau, notamment sous forme d'une ou plusieurs couches déposées sur ledit
15 substrat.

La suspension ou la pâte comprenant les particules nanométriques superparamagnétiques de formule (I) obtenue par le procédé de l'invention peut subir un traitement thermique, notamment à une température supérieure à 500°C, ou un frittage pour lui conférer des propriétés fonctionnelles
20 spécifiques.

En particulier, lorsque les particules nanométriques de formule (I) comprennent un métal M [du manganèse (Mn), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du magnésium (Mg), du fer (Fe) ou un de leurs mélanges] ($x \neq 0$), le matériau obtenu à l'issue du traitement thermique ou du frittage possède des propriétés
25 magnétiques douces, c'est-à-dire dont le champ coercitif n'est pas nul mais est typiquement inférieur à 100 Oe.

Lorsque les particules nanométriques de formule (I) comprennent du cobalt ($y \neq 0$ et/ou $T = \text{Co(III)}$), le matériau obtenu à l'issue du traitement thermique ou du frittage possède des propriétés magnétiques dures,
30 c'est-à-dire dont le champ coercitif est supérieur à 100 Oe voire supérieur à 1000 Oe.

Lorsque les particules nanométriques de formule (I) comprennent du cuivre ($z \neq 0$ et/ou $T = \text{Cu(I)}$), le frittage est facilité.

La suspension ou la pâte comprenant les particules nanométriques superparamagnétiques de formule (I) obtenue par le procédé de l'invention
5 peut être mise en contact avec d'autres matériaux et en particulier avec des matériaux isolants (e.g. silice ou alumine) ou conducteurs (argent ou cuivre métallique) pour fabriquer des composants magnétiques doux ou durs (e.g. inducteurs, aimants, cristaux magnoniques, etc ...), des capteurs de gaz, des capteurs de température, des électrodes, des composants
10 magnéto-optiques, ou des catalyseurs.

L'invention a pour quatrième objet l'utilisation du matériau conforme au premier objet de l'invention ou tel qu'obtenu selon le procédé conforme au deuxième objet de l'invention à titre de précurseur pour la fabrication de liquides et d'encres magnétiques, notamment destinées aux procédés
15 d'impression 3D et jet d'encre ; de supports d'enregistrement magnétiques ; de céramiques ferritiques et de plastoferrites ; de composants pour la microélectronique ; de composants magnétiques doux ou durs (e.g. inducteurs, aimants, cristaux magnoniques,...etc) ; de capteurs de gaz ; de capteurs de température ; d'électrodes ; de composants
20 magnéto-optiques ; de catalyseurs ; ou d'agents de contraste, notamment pour l'imagerie biomédicale *in vivo* par la résonance magnétique, la théranostique (combinant la thérapie et le diagnostic) ou les outils de séparation magnétique de biomolécules.

Les agrégats micrométriques friables du matériau conforme au premier
25 objet de l'invention ou tel qu'obtenu selon le procédé conforme au deuxième objet de l'invention peuvent en effet être utilisés comme des intermédiaires ou des précurseurs pertinents pour les applications précitées.

Le matériau conforme au premier objet de l'invention ou tel qu'obtenu selon le procédé conforme au deuxième objet de l'invention peut en effet
30 posséder une large gamme de propriétés spécifiques (magnétiques, magnéto-optiques, semi-conductrices, catalytiques, etc...).

Les composants pour la microélectronique peuvent ensuite être intégrés dans des dispositifs destinés à des fonctions diverses (mesures de température, détection de gaz par des systèmes bas coût, fonctions électromagnétiques assurées par des composants miniaturisés,...).

5 L'invention a pour cinquième objet l'utilisation du matériau conforme au premier objet de l'invention ou tel qu'obtenu selon le procédé conforme au deuxième objet de l'invention à titre de précurseur pour la fabrication de fibres chargées de nanoparticules d'oxydes destinées à la confection de textiles « intelligents » ou pour la fabrication de fils polymères chargés de
10 nanoparticules d'oxydes destinés à la confection de pièces composites par impression 3D par fusion laser.

Dans la présente invention, l'expression « textiles intelligents » signifie des textiles qui, au-delà de leurs fonctions décorative, esthétique et protectrice conventionnelles, peuvent interagir avec le corps de la personne
15 qu'ils habillent, avec le milieu extérieur et/ou bénéficier des sollicitations mécaniques qui leur sont imposées. Ainsi, ces textiles dit « intelligents », peuvent potentiellement mesurer des paramètres corporels (e.g. température, composition chimique de la sueur), stocker de l'énergie, réagir aux variations de composition chimique de l'atmosphère ambiante, produire de la lumière,
20 protéger des ondes électromagnétiques, contribuer à la furtivité de la personne ou de l'objet qu'ils recouvrent, etc... Le matériau, objet de la présente invention, peut potentiellement être intégré dans ces textiles pour contribuer aux fonctionnalités additionnelles évoquées ci-dessus.

En effet, l'impression 3D par fusion laser permet actuellement la
25 réalisation de pièces polymères de formes très complexes à partir de la fusion d'un fil sous l'effet d'un spot laser. Ce fil est en général lui-même un polymère. L'utilisation d'un matériau conforme au premier objet de l'invention ou tel qu'obtenu selon le procédé conforme au deuxième objet de l'invention dans l'impression 3D par fusion laser pourrait permettre de conférer des
30 fonctions magnétiques, électriques, ou photocatalytiques à la pièce finale.

EXEMPLES

Les matières premières utilisées dans les exemples sont listées ci-après :

- sulfate de fer (II), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, de pureté $\geq 98\%$, VWR,
- 5 - sulfate de manganèse (II), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, de pureté $\geq 98\%$, VWR,
- sulfate de nickel (II), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de pureté $\geq 98\%$, VWR,
- sulfate de cuivre (II), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, de pureté $\geq 98\%$, VWR,
- sulfate de zinc (II), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, de pureté $\geq 98\%$, VWR.

10 Les analyses par microscopie électronique à transmission (MET) ont été effectuées à l'aide d'un microscope vendu sous la dénomination commerciale JEM1400 par la société JEOL.

Sauf indications contraires, tous les matériaux ont été utilisés tels que reçus des fabricants.

EXEMPLE 1

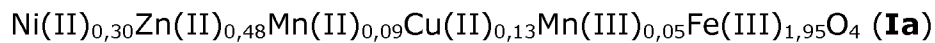
15 Préparation d'un matériau 1 conforme au premier objet de l'invention selon le procédé conforme au deuxième objet de l'invention

Une solution A de sulfates de fer(II), de Mn(II), de Zn(II), de Ni(II) et de Cu(II) dans un solvant a été préparée en mélangeant 185,40 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 8,45 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 24,53 g de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 42,18 g de
20 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 10,83 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 1000 ml d'eau distillée.

Une solution B d'acide oxalique dans un solvant a été préparée en mélangeant 126 g d'acide oxalique dans 500 ml d'eau distillée et 1500 ml d'éthanol.

La solution A a été mélangée avec la solution B afin de former un
25 précipité qui a été filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les ions sulfates, puis séché dans une étuve à 80°C. Un oxalate mixte de formule $(\text{Ni}_{0,10}\text{Zn}_{0,16}\text{Mn}_{0,047}\text{Cu}_{0,043}\text{Fe}_{0,65})\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a ainsi été obtenu.

L'oxalate mixte a été chauffé sous air à 350°C environ et à une vitesse de chauffe de 50°C/heure environ (selon l'étape i) du procédé conforme à l'invention), afin de former le matériau **1** de formule (**Ia**) suivante :



5 (x = 0,87 ; y = 0 ; t = 0,05 ; δ = 0 et z = 0,13)

Le matériau **1** de formule (**Ia**) obtenu est constitué d'agrégats micrométriques de taille comprise entre 0,1 et 0,7 μm environ de particules nanométriques de taille inférieure à 20 nm.

La surface spécifique du matériau **1** est comprise entre 200 et
10 240 m²/g environ.

La figure 1 montre une vue par microscopie électronique à transmission des particules d'oxalate mixte de formule (Ni_{0,10}Zn_{0,16}Mn_{0,047}Cu_{0,043}Fe_{0,65})C₂O₄.2H₂O. Comme le montre la figure 1, les particules d'oxalate mixte présentent une forme polyédrique ou
15 parallélépipédique.

La figure 2 montre une vue par microscopie électronique à transmission des agrégats micrométriques du matériau **1** de formule Ni_{0,30}Zn_{0,48}Mn_{0,14}Cu_{0,13}Fe_{1,95}O₄ (**Ia**). Les agrégats de la figure 2 présentent également une forme polyédrique ou parallélépipédique. Ainsi, le procédé
20 conforme au deuxième objet de l'invention et en particulier l'étape de chauffage de l'oxalate [étape i) du procédé conforme au deuxième objet de l'invention] est pseudomorphe puisqu'elle permet de conserver la géométrie initiale du sel de fer(II) et de métal M' d'acide organique (oxalate).

La figure 3 montre une vue agrandie de la figure 2. La figure 3 permet
25 ainsi de visualiser les particules nanométriques contenues dans lesdits agrégats micrométriques.

La figure 4 montre une vue par microscopie électronique à transmission des particules nanométriques du matériau **1** de formule Ni_{0,30}Zn_{0,48}Mn_{0,14}Cu_{0,13}Fe_{1,95}O₄ (**Ia**). Grâce à cette figure 4, il est possible de
30 visualiser les cols entre lesdites particules nanométriques. Il a ainsi été relevé

que la taille moyenne des cols est d'environ 4 nm pour des particules nanométriques de taille moyenne de 11 nm environ.

La figure 5 représente la courbe de l'aimantation M du matériau **1** de formule (**1a**) (en unités électromagnétiques/gramme, uem/g) en fonction du champ magnétique H (en oersted, Oe). La courbe de la figure 5 révèle un comportement superparamagnétique.

EXEMPLE 2

Préparation d'autres matériaux 2, 3, 4 et 5 conformes au premier objet de l'invention et d'un matériau 6 non conforme à l'invention

D'autres matériaux **2** à **6** répondant à la formule (**1a**) telle que définie dans l'exemple 1 ci-dessus ($x = 0,87$; $y = 0$; $t = 0,05$; $\delta = 0$ et $z = 0,13$) ont été préparés comme dans l'exemple 1 ci-dessus sauf en ce qui concerne la température de chauffage sous air de l'oxalate mixte [étape i) du procédé conforme au deuxième objet de l'invention] ou l'utilisation de deux sous-étapes de chauffage [sous-étapes i_1) et i_2) du procédé conforme au deuxième objet de l'invention] à la place d'une seule étape de chauffage.

Le tableau 1 ci-dessous indique la température de chauffage et le matériau correspondant obtenu.

TABLEAU 1

Matériau	Température de l'étape i) ou i_1) (°C)	Température de l'étape i_2) (°C)	observations
2	400	Pas d'étape i_2)	Matériau conforme à l'invention
3	350	450	Matériau conforme à l'invention
4	350	470	Matériau conforme à l'invention
5	350	500	Matériau conforme à l'invention
6	350	700	Matériau ne faisant pas partie de l'invention

La figure 6 représente les courbes de l'aimantation M des matériaux **2**, **3**, **4**, **5** et **6** (en uem/g) en fonction du champ magnétique H (en Oe). Les courbes de la figure 6 révèlent un comportement superparamagnétique pour les matériaux **2** à **5** conformes à l'invention. En revanche, la courbe de la figure 6 correspondant au matériau **6** révèle un comportement ferrimagnétique (cycle d'hystérésis indiquant une aimantation non nulle à champ nul). Ainsi au-delà d'une certaine température de chauffage, les particules acquièrent un comportement ferrimagnétique qui ne permet plus de préparer des suspensions stables de particules nanométriques, en raison d'interactions magnétiques entre lesdites particules.

Le tableau 2 ci-dessous présente les caractéristiques de surface spécifique des matériaux obtenus.

TABLEAU 2

Matériau	Surface spécifique (m²/g)	Comportement magnétique
1	230	superparamagnétisme
2	185	superparamagnétisme
3	124	superparamagnétisme
4	116	superparamagnétisme
5	110	superparamagnétisme
6	15	ferrimagnétisme

Les matériaux **2** à **5** obtenus sont constitués d'agrégats micrométriques de taille comprise entre 0,1 et 0,7 µm environ de particules nanométriques de taille inférieure à 20 nm environ.

En revanche, le matériau **6** ne présente plus d'agrégats micrométriques de particules nanométriques mais comprend des particules de taille moyenne comprise entre 50 et 200 nm environ.

Comme le montre le tableau 2 ci-dessus, lorsque la température de chauffage augmente, la surface spécifique des matériaux **2** à **6** diminue. Une diminution de la surface spécifique traduit une modification de l'état de surface et de la microporosité du matériau induisant une diminution du rapport
5 surface/volume.

La figure 7 montre une vue par microscopie électronique à transmission des agrégats micrométriques du matériau **5**. Comme le montre la figure 7, les agrégats présentent toujours une forme polyédrique ou parallélépipédique.

10 La figure 8 montre une vue agrandie de la figure 7. La figure 8 permet ainsi de visualiser les particules nanométriques contenues dans lesdits agrégats.

La figure 9 montre une vue par microscopie électronique à transmission des particules nanométriques du matériau **6**. Comme le montre
15 la figure 9, les agrégats ne présentent plus une forme polyédrique, c'est-à-dire une forme présentant des faces planes qui se rencontrent le long d'arêtes droites. Lesdits agrégats ont une forme arrondie en raison de l'intensité du frittage intergranulaire à 700°C.

La figure 10 montre une vue agrandie de la figure 9. La figure 10 ne
20 permet pas de visualiser des particules nanométriques contenues dans des agrégats puisqu'elles ont coalescé les unes avec les autres lors du frittage. Le matériau **6** étant ferrimagnétique, il en résulte des interactions magnétiques entre les particules qui rendent difficile voire impossible la mise en suspension dudit matériau dans un milieu liquide.

25

EXEMPLE 3

Préparation d'un matériau 7 conforme au premier objet de l'invention selon le procédé conforme au deuxième objet de l'invention

Une solution A de chlorure de fer(II) dans un solvant a été préparée en mélangeant 19,90 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans 55 ml d'une solution d'éthanol à 90%
30 vol. dans l'eau acidifiée par 1,5 ml d'HCl à 37% vol. dans l'eau.

Une solution B d'acide oxalique dans un solvant a été préparée en mélangeant 13,75 g d'acide oxalique dans 200 ml de propanol-1.

La solution A a été mélangée avec la solution B afin de former un précipité qui a été filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les ions chlorures, puis séché dans une étuve à 80°C. Un oxalate de formule $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a ainsi été obtenu.

L'oxalate a été chauffé sous air à 250°C environ durant 15 minutes et à une vitesse de chauffe de 10°C/heure environ (selon l'étape i) du procédé conforme à l'invention), afin de former le matériau **7** correspondant à une structure spinelle de type Fe_3O_4 ($y = 0$; $t = 0$ et $z = 0$) et présentant une forme polyédrique

Le matériau **7** est constitué d'agrégats micrométriques de longueur moyenne inférieure à 0,3 μm et de largeur moyenne inférieure à 0,05 μm de particules nanométriques de taille voisine de quelques nanomètres.

La figure 11 représente la courbe de l'aimantation M du matériau **7** de formule (**1b**) (en unités électromagnétiques/gramme, uem/g) en fonction du champ magnétique H (en oersted, Oe). La courbe de la figure 11 révèle un comportement superparamagnétique.

EXEMPLE 4

20 Préparation d'un matériau **8** conforme au premier objet de l'invention selon le procédé conforme au deuxième objet de l'invention

Une solution A de chlorures de fer(II) et de cobalt (II) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de pureté $\geq 98\%$, VWR) dans un solvant a été préparée en mélangeant 23,19 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et 19,83 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 200 ml d'une solution de 60% vol. d'eau et de 40% vol. d'éthylène glycol.

Une solution B d'acide oxalique dans un solvant a été préparée en mélangeant 25,21 g d'acide oxalique dans 400 ml d'éthanol.

La solution A a été mélangée avec la solution B afin de former un précipité qui a été filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les

ions chlorures, puis séché dans une étuve à 80°C. Un oxalate mixte de formule $(\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{2/3})\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a ainsi été obtenu.

L'oxalate mixte a été chauffé sous air à 250°C environ durant 15 minutes et à une vitesse de chauffe de 10°C/heure environ (selon l'étape i) du procédé conforme à l'invention), afin de former le matériau **8** de formule (**Ib**) suivante :



(x = 0 ; y = 1 ; t = 0 ; δ = 0 et z = 0)

Le matériau **8** de formule (**Ib**) obtenu est constitué d'agrégats micrométriques de longueur moyenne comprise entre 0,1 et 0,2 μm et de largeur moyenne comprise entre 0,02 et 0,08 μm de particules nanométriques de taille voisine de quelques nanomètres.

Le matériau **8** correspond à une structure spinelle de type CoFe_2O_4 et présente une forme polyédrique.

La figure 12 représente la courbe de l'aimantation M du matériau **8** de formule (**Ic**) (en unités électromagnétiques/gramme, uem/g) en fonction du champ magnétique H (en œrsted, Oe). La courbe de la figure 12 révèle un comportement superparamagnétique.

EXEMPLE 5

Préparation d'un matériau 9 non conforme au premier objet de l'invention

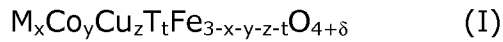
Un matériau **9** (non conforme à l'invention) répondant à la formule (**Ib**) CoFe_2O_4 a été préparé comme dans l'exemple 4, sauf en ce qui concerne la température de chauffage sous air de l'oxalate mixte qui a été effectuée selon une première sous-étape de chauffage à 250°C pendant 15 minutes et une deuxième sous-étape de chauffage à 600°C pendant 1 heure. La deuxième sous-étape n'est pas conforme au procédé de l'invention.

La figure 13 représente la courbe de l'aimantation M du matériau **9** (courbe 1) et à titre comparatif la courbe de l'aimantation M du matériau **8** tel

que préparé dans l'exemple 4 (courbe 2), en unités électromagnétiques/gramme, uem/g) en fonction du champ magnétique H (en oersted, Oe). La courbe 1 de la figure 13 révèle un comportement ferrimagnétique dur (cycle d'hystérésis indiquant une aimantation non nulle à
5 champ nul et valeur du champ coercitif élevée) du matériau **9** qui est donc non conforme à l'invention. À titre comparatif, la courbe 2 correspondant au matériau **8** conforme à l'invention, montre un comportement superparamagnétique (pas d'aimantation rémanente).

REVENDICATIONS

1. Matériau superparamagnétique caractérisé en ce qu'il répond à la formule (I) suivante :



5 dans laquelle :

- Fe est à l'état d'oxydation (+III) ;

- Cu est à l'état d'oxydation (+II) ;

- Co est à l'état d'oxydation (+II) ;

10 - M est un métal à l'état d'oxydation (+II) et il est choisi parmi le manganèse (Mn), le zinc (Zn), le nickel (Ni), le magnésium (Mg), le fer (Fe) et un de leurs mélanges ;

- T est un métal à l'un quelconque des états d'oxydation (+I), (+II), (+III), (+IV), (+V) ou (+VI) et il représente un cation métallique différent de Fe(III), M(II), Co(II) et Cu(II) ;

15 - $0 \leq x \leq 1,5$;

- $0 \leq y \leq 1$;

- $0 \leq z \leq 1$;

- $x + y + z + t \leq 2,5$;

- $0 \leq t \leq 1,5$;

20 - $0 \leq \delta \leq 0,5$;

- x, y, z, t et δ étant choisis de telle sorte que l'électroneutralité du matériau (I) soit respectée ;

25 en ce qu'il est constitué d'agrégats micrométriques de particules nanométriques, lesdits agrégats micrométriques présentant une taille moyenne allant de 0,1 à 2 μ m, lesdites particules nanométriques présentant une taille moyenne allant de 1 à 50 nm ; et

en ce que les agrégats présentent une forme polyédrique.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules nanométriques de chaque agrégat sont liées les unes aux autres par des cols et lesdits cols présentent une taille moyenne T_C telle que $T_C \leq 2/3 T_{PN}$, avec T_{PN} représentant la taille moyenne des particules nanométriques de
5 chaque agrégat.

3. Matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il présente une surface spécifique allant de 100 à 400 m²/g.

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le métal T est choisi parmi le titane (Ti), le
10 molybdène (Mo), le vanadium (V), l'étain (Sn), le cobalt (Co) à l'état d'oxydation (+III), le manganèse (Mn) à l'état d'oxydation (+III), le cuivre à l'état d'oxydation (+I) et un de leurs mélanges.

5. Procédé de préparation d'un matériau tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend au
15 moins une étape i) de chauffage à une température allant de 250 à 500°C d'un sel de fer d'un acide organique ou d'un sel mixte de fer et de métal M' d'un acide organique, ledit métal M' étant choisi parmi Mn, Zn, Ni, Mg, Cu, Co, un métal T' différent des métaux précités et un de leur mélanges, ledit sel d'acide organique étant décomposable à une température inférieure ou égale à
20 400°C.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'étape i) de chauffage est réalisée à une vitesse de chauffe de 5 à 150°C/heure.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que
25 l'étape i) comprend les sous-étapes suivantes :

i₁) une sous-étape de chauffage à une température allant de 250 à 400°C d'un sel de fer d'un acide organique ou d'un sel mixte de fer et de métal M' d'un acide organique, ledit métal M' étant choisi parmi Mn, Zn, Ni, Mg, Cu, Co, un métal T' différent des métaux précités et un de leurs mélanges,
30 ledit sel d'acide organique étant décomposable à une température inférieure ou égale à 400°C, et

i₂) une sous-étape de chauffage à une température allant de 401 à 500°C.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que l'étape i) de chauffage est effectuée sous air ou sous
5 atmosphère contrôlée.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que le sel de fer d'un acide organique (respectivement le sel mixte de fer et de métal M' d'un acide organique) est choisi parmi les
10 carboxylates de fer (respectivement les carboxylates mixtes de fer et de métal M'), les carbonates de fer (respectivement les carbonates mixtes de fer et de métal M') et un de leurs mélanges.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisé en ce que le sel de fer d'un acide organique (respectivement le sel mixte de fer et de métal M' d'un acide organique) est un oxalate de fer
15 (respectivement un oxalate mixte de fer et de métal M').

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisé en ce que le procédé comprend en outre avant l'étape i), une étape i₀) de préparation d'un sel de fer d'un acide organique ou d'un sel mixte de fer et de métal M' d'un acide organique, ledit métal M' étant choisi parmi
20 Mn, Zn, Ni, Mg, Cu, Co, un métal T' différent des métaux précités et un de leur mélanges, et ledit sel d'acide organique étant décomposable à une température inférieure ou égale à 400°C.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'étape i₀) de préparation d'un sel de fer d'un acide organique ou d'un sel
25 mixte de fer et de métal M' d'un acide organique est effectuée selon les sous-étapes suivantes :

i₀₋₁) une étape de mélange :

* d'une solution A d'au moins un sel de fer et éventuellement d'au moins un sel de métal M' dans un solvant, ledit métal M' étant choisi parmi
30 Mn, Zn, Ni, Mg, Cu, Co, un métal T' différent des métaux précités et un de leur mélanges, avec

* une solution B d'au moins un acide organique ou d'au moins un sel d'un acide organique, dans un solvant,

afin de former un précipité,

i₀₋₂) une étape de filtration du précipité,

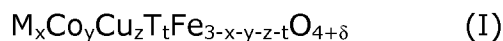
5 i₀₋₃) au moins une étape de lavage du précipité,

i₀₋₄) une étape de séchage du précipité afin d'obtenir un sel de fer dudit acide organique ou un sel mixte de fer et de métal M' dudit acide organique, ledit métal M' étant choisi parmi Mn, Zn, Ni, Mg, Cu, Co, un métal T' différent des métaux précités et un de leur mélanges, ledit sel d'acide organique étant
10 décomposable à une température inférieure ou égale à 400°C.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le sel de fer est choisi parmi les sulfates de fer (II), les sulfates de fer (III), les chlorures de fer (II), les chlorures de fer (III), les acétates de fer (II), les nitrates de fer (III) et un de leurs mélanges.

15 14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que le sel de métal M' est choisi parmi les nitrates de métal M' lorsqu'ils existent, les sulfates de métal M', les chlorures de métal M' et un de leurs mélanges.

15 15. Procédé de préparation d'une suspension ou d'une pâte comprenant des particules nanométriques superparamagnétiques, lesdites
20 particules nanométriques superparamagnétiques présentant une taille moyenne allant de 1 à 50 nm et répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

- Fe est à l'état d'oxydation (+III) ;
- 25 - Cu est à l'état d'oxydation (+II) ;
- Co est à l'état d'oxydation (+II) ;
- M est un métal à l'état d'oxydation (+II) et il est choisi parmi le manganèse (Mn), le zinc (Zn), le nickel (Ni), le magnésium (Mg), le fer (Fe) et un de leurs mélanges ;

- T est un métal à l'un quelconque des états d'oxydation (+I), (+II), (+III), (+IV), (+V) ou (+VI) et il représente un cation métallique différent de Fe(III), M(II), Co(II) et Cu(II) ;
- $0 \leq x \leq 1,5$;
- 5 - $0 \leq y \leq 1$;
- $0 \leq z \leq 1$;
- $x + y + z + t \leq 2,5$;
- $0 \leq t \leq 1,5$;
- $0 \leq \delta \leq 0,5$;
- 10 - x, y, z, t et δ étant choisis de telle sorte que l'électroneutralité du matériau (I) soit respectée ; et

ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend :

- A) une étape de préparation d'un matériau tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4 ou obtenu selon le procédé tel que défini à l'une
- 15 quelconque des revendications 5 à 14,
- B) une étape de mélange du matériau de l'étape A) avec un liquide, et
- C) une étape de fragmentation essentiellement complète des agrégats micrométriques dudit matériau dans le mélange de l'étape B), afin d'obtenir une pâte ou une suspension comprenant lesdites particules nanométriques
- 20 superparamagnétiques répondant à ladite formule (I).

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'étape C) est réalisé par broyage, par attrition ou par ultrasons.

- 17. Utilisation du matériau tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4 ou obtenu selon le procédé tel que défini à l'une
- 25 quelconque des revendications 5 à 14, à titre de précurseur pour la fabrication de liquides et d'encres magnétiques ; de supports d'enregistrement magnétiques ; de céramiques ferritiques et de plastroferrites ; de composants pour la microélectronique ; de composants magnétiques doux ou durs ; de

capteurs de gaz ; de capteurs de température ; d'électrodes ; de composants magnéto-optiques ; de catalyseurs ou d'agents de contraste.

18. Utilisation du matériau tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4 ou obtenu selon le procédé tel que défini à l'une
5 quelconque des revendications 5 à 14, à titre de précurseur pour la fabrication de fibres chargées de nanoparticules d'oxydes destinées à la confection de textiles « intelligents » ou pour la fabrication de fils polymères chargés de nanoparticules d'oxydes destinés à la confection de pièces composites par impression 3D par fusion laser.

10

15

1/7

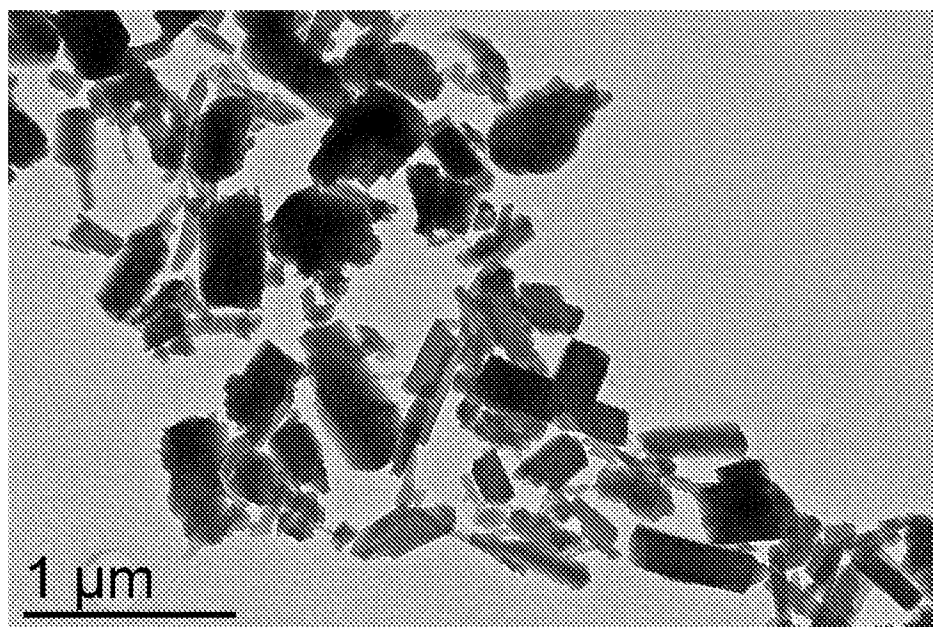


FIG.1

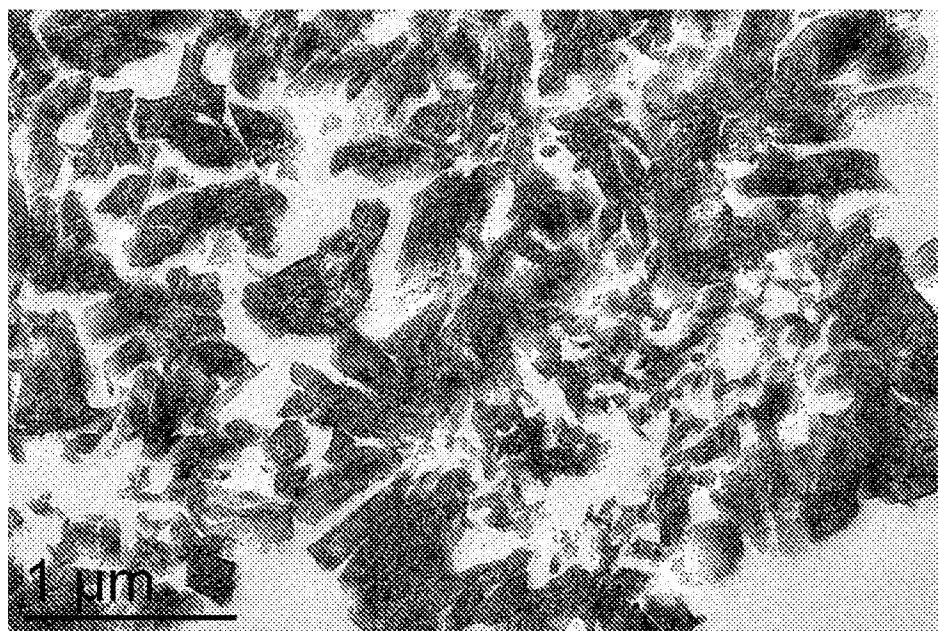


FIG.2

2/7

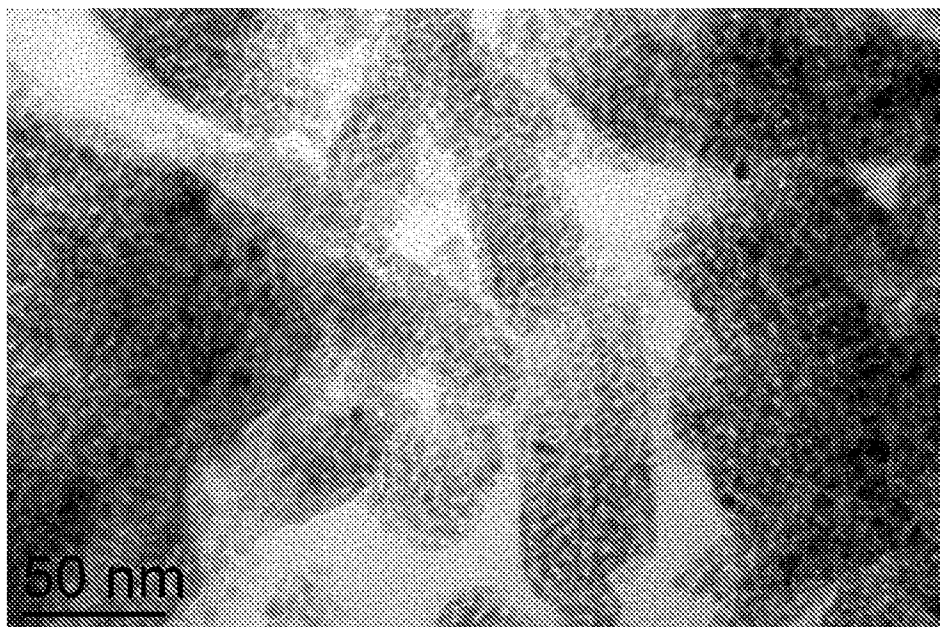


FIG.3

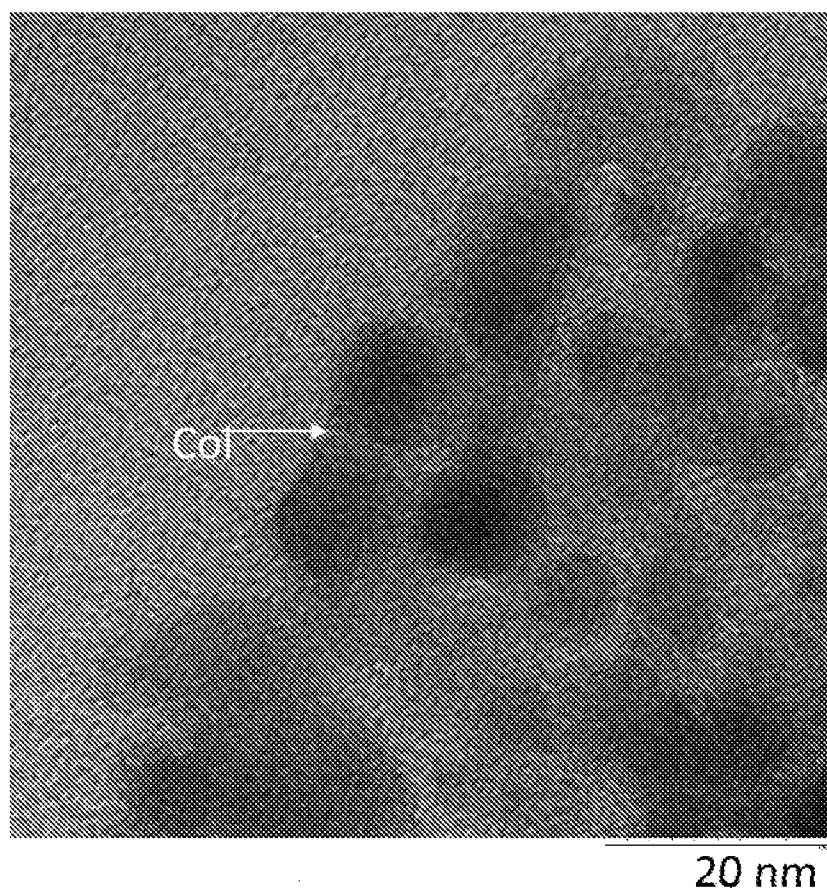


FIG.4

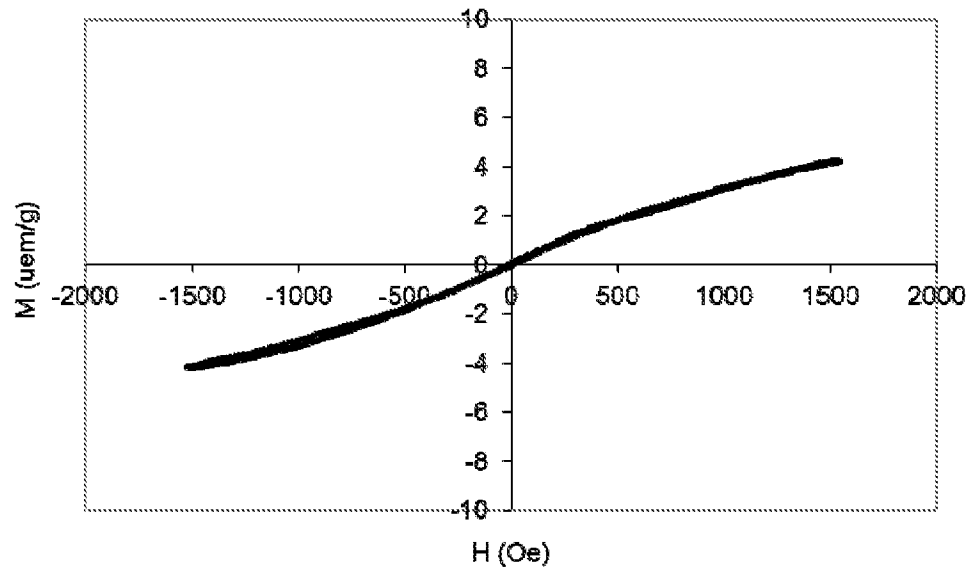


FIG.5

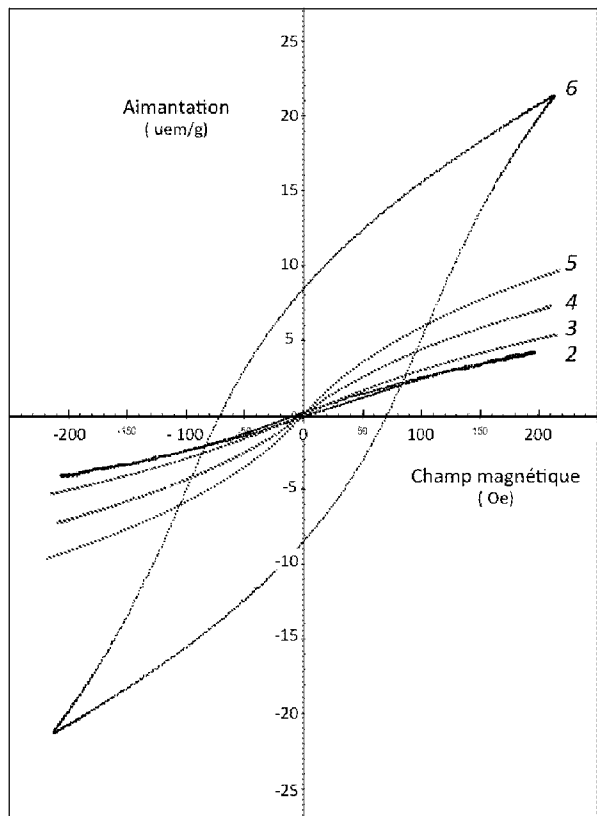


FIG.6

4/7

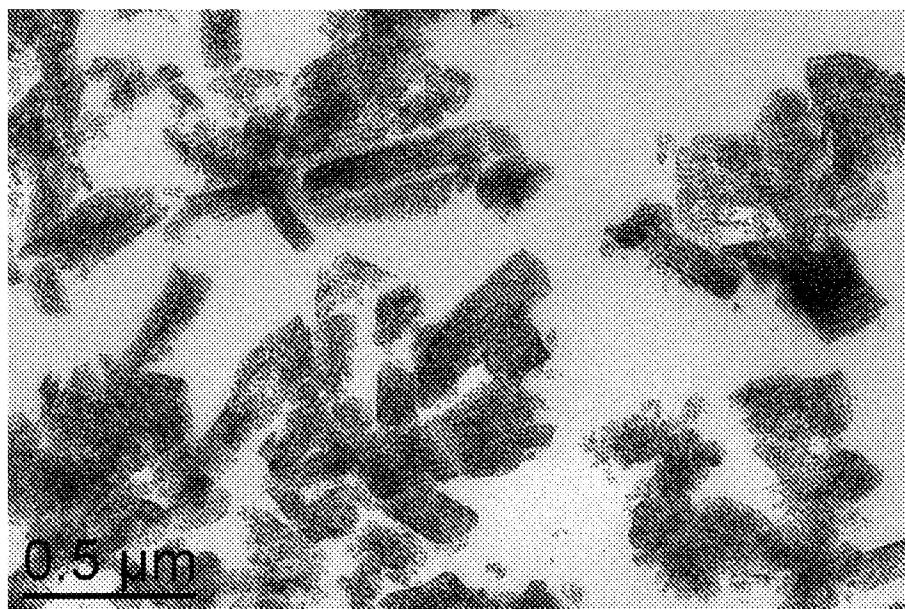


FIG.7

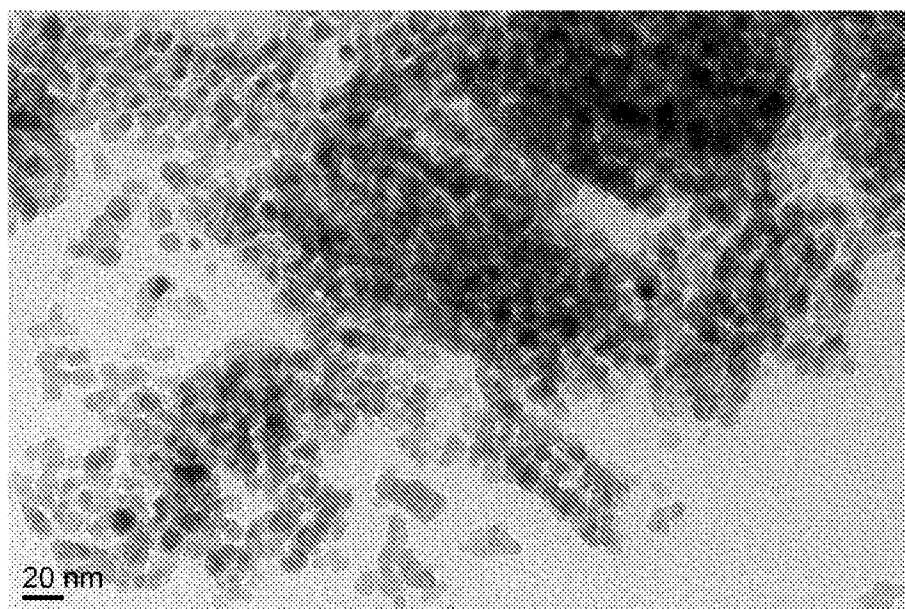


FIG.8

5/7

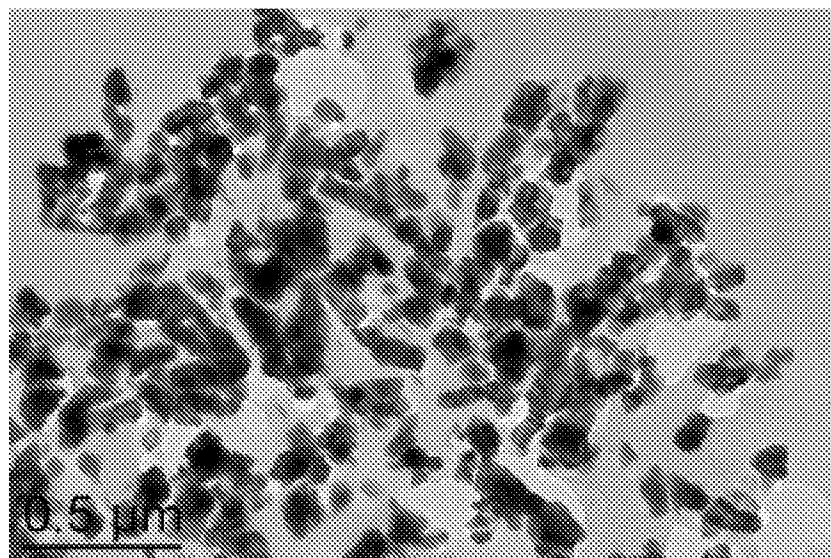


FIG.9

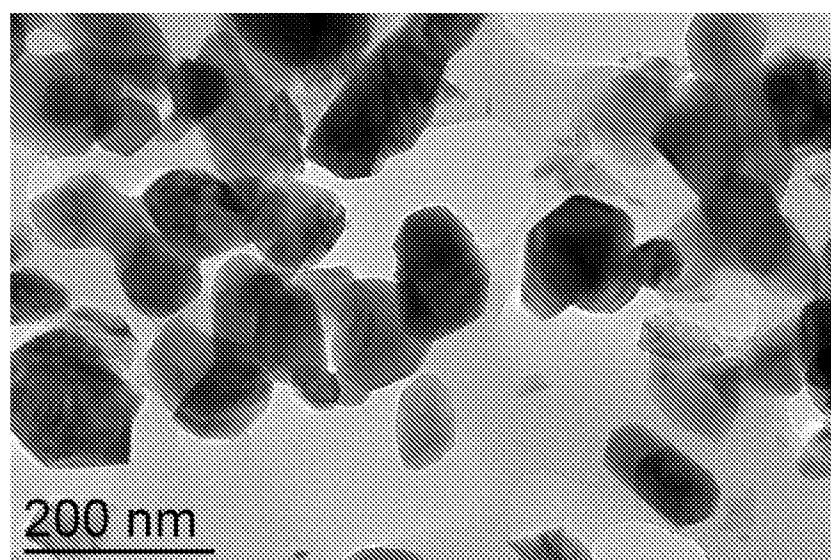
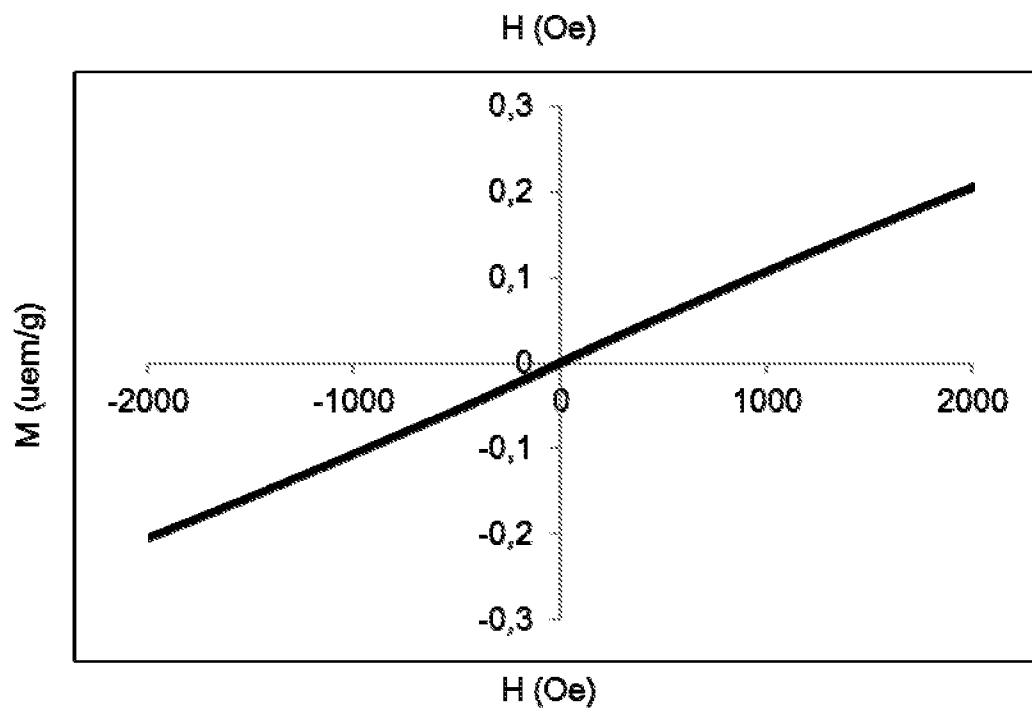
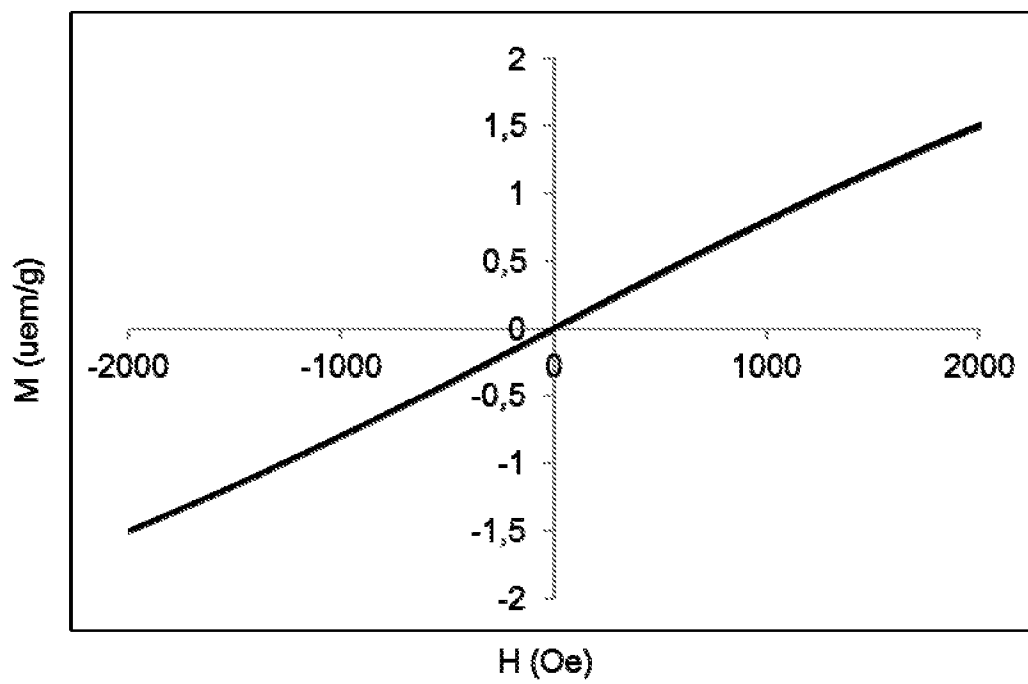
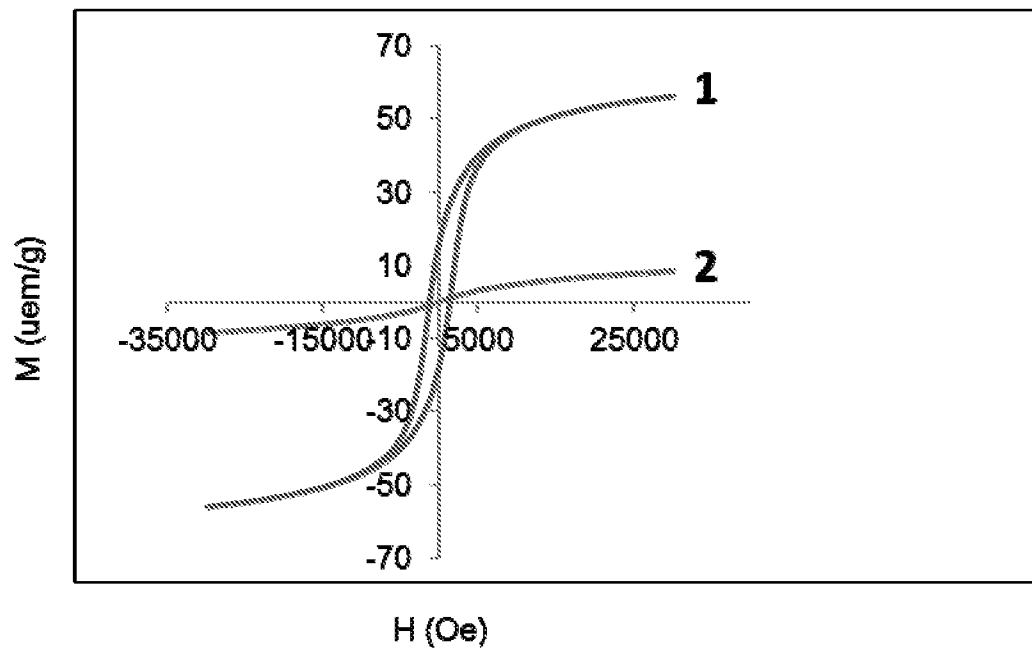


FIG.10

6/7**FIG.11****FIG.12**

7/7**FIG.13**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/053491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	H01F1/00 C04B35/26 G03G9/083 H01F1/34 H01F1/36	
	H01F1/44 H01F41/14 H01F41/16	
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01F C04B G03G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2008/292824 A1 (HAEGER HARALD [DE] ET AL) 27 November 2008 (2008-11-27) abstract paragraphs [0021] - [0023], [0031] - [0039], [0041] -----	1,3,4,17 2,5-16,18
X A	US 2011/008797 A1 (ZILCH CHRISTIAN [DE] ET AL) 13 January 2011 (2011-01-13) paragraphs [0036] - [0039], [0045], [0047] - [0056] -----	1,4,17 2,3,5-16,18
X A	US 2010/272653 A1 (GREB WOLFGANG [DE] ET AL) 28 October 2010 (2010-10-28) paragraphs [0013], [0020], [0023], [0025] ----- -/-	1,4,17 2,5-16,18
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 April 2016		Date of mailing of the international search report 04/05/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gols, Jan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/053491

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2005/014097 A1 (TAILHADES PHILIPPE [FR] ET AL) 20 January 2005 (2005-01-20) abstract paragraphs [0020] - [0003], [0033], [0047], [0069] -----	1,4,17 2,5-16, 18
X A	US 5 731 049 A (TAILHADES PHILIPPE [FR] ET AL) 24 March 1998 (1998-03-24) column 3, lines 34-60 column 4, lines 18-22 column 10, lines 8-44 -----	1,4,17 2,5-16, 18
A	US 2003/059603 A1 (GOTTFRIED HEIKO [DE] ET AL) 27 March 2003 (2003-03-27) paragraphs [0007], [0018], [0029], [0033], [0039] -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/053491

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008292824	A1	27-11-2008	AT 497439 T 15-02-2011
		BR PI0617340 A2 26-07-2011	
		CN 101287585 A 15-10-2008	
		DE 102005049718 A1 19-04-2007	
		EP 1943084 A2 16-07-2008	
		ES 2359734 T3 26-05-2011	
		JP 5015940 B2 05-09-2012	
		JP 2009511300 A 19-03-2009	
		KR 20080071136 A 01-08-2008	
		US 2008292824 A1 27-11-2008	
		WO 2007042368 A2 19-04-2007	
US 2011008797	A1	13-01-2011	CA 2718353 A1 24-09-2009
		EP 2110175 A1 21-10-2009	
		JP 2011517558 A 16-06-2011	
		US 2011008797 A1 13-01-2011	
		WO 2009115335 A1 24-09-2009	
US 2010272653	A1	28-10-2010	AU 2003204175 A1 11-12-2003
		CA 2428555 A1 22-11-2003	
		DE 10222481 A1 04-12-2003	
		EP 1378239 A1 07-01-2004	
		JP 2004249071 A 09-09-2004	
		SG 151073 A1 30-04-2009	
		US 2003229280 A1 11-12-2003	
		US 2010272653 A1 28-10-2010	
		WO 03097074 A1 27-11-2003	
US 2005014097	A1	20-01-2005	AT 395696 T 15-05-2008
		EP 1444692 A1 11-08-2004	
		ES 2306804 T3 16-11-2008	
		FR 2832251 A1 16-05-2003	
		JP 4104551 B2 18-06-2008	
		JP 2005509540 A 14-04-2005	
		US 2005014097 A1 20-01-2005	
		WO 03042991 A1 22-05-2003	
US 5731049	A	24-03-1998	EP 0658892 A1 21-06-1995
		FR 2714205 A1 23-06-1995	
		US 5731049 A 24-03-1998	
		US 6017645 A 25-01-2000	
US 2003059603	A1	27-03-2003	DE 10140089 A1 27-02-2003
		EP 1284485 A1 19-02-2003	
		JP 3553558 B2 11-08-2004	
		JP 2003151817 A 23-05-2003	
		KR 20030015863 A 25-02-2003	
		US 2003059603 A1 27-03-2003	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053491

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01F1/00 C04B35/26 G03G9/083 H01F1/34 H01F1/36 H01F1/44 H01F41/14 H01F41/16 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01F C04B G03G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X A	US 2008/292824 A1 (HAEGER HARALD [DE] ET AL) 27 novembre 2008 (2008-11-27) abrégé alinéas [0021] - [0023], [0031] - [0039], [0041]	1,3,4,17 2,5-16, 18
X A	US 2011/008797 A1 (ZILCH CHRISTIAN [DE] ET AL) 13 janvier 2011 (2011-01-13) alinéas [0036] - [0039], [0045], [0047] - [0056]	1,4,17 2,3, 5-16,18
X A	US 2010/272653 A1 (GREB WOLFGANG [DE] ET AL) 28 octobre 2010 (2010-10-28) alinéas [0013], [0020], [0023], [0025]	1,4,17 2,5-16, 18
	-/-	
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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 27 avril 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 04/05/2016
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, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Gols, Jan

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X A	US 2005/014097 A1 (TAILHADES PHILIPPE [FR] ET AL) 20 janvier 2005 (2005-01-20) abrégé alinéas [0020] - [0003], [0033], [0047], [0069] -----	1,4,17 2,5-16, 18
X A	US 5 731 049 A (TAILHADES PHILIPPE [FR] ET AL) 24 mars 1998 (1998-03-24) colonne 3, lignes 34-60 colonne 4, lignes 18-22 colonne 10, lignes 8-44 -----	1,4,17 2,5-16, 18
A	US 2003/059603 A1 (GOTTFRIED HEIKO [DE] ET AL) 27 mars 2003 (2003-03-27) alinéas [0007], [0018], [0029], [0033], [0039] -----	1-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053491

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008292824	A1	27-11-2008	AT 497439 T	15-02-2011
			BR PI0617340 A2	26-07-2011
			CN 101287585 A	15-10-2008
			DE 102005049718 A1	19-04-2007
			EP 1943084 A2	16-07-2008
			ES 2359734 T3	26-05-2011
			JP 5015940 B2	05-09-2012
			JP 2009511300 A	19-03-2009
			KR 20080071136 A	01-08-2008
			US 2008292824 A1	27-11-2008
			WO 2007042368 A2	19-04-2007

US 2011008797	A1	13-01-2011	CA 2718353 A1	24-09-2009
			EP 2110175 A1	21-10-2009
			JP 2011517558 A	16-06-2011
			US 2011008797 A1	13-01-2011
			WO 2009115335 A1	24-09-2009

US 2010272653	A1	28-10-2010	AU 2003204175 A1	11-12-2003
			CA 2428555 A1	22-11-2003
			DE 10222481 A1	04-12-2003
			EP 1378239 A1	07-01-2004
			JP 2004249071 A	09-09-2004
			SG 151073 A1	30-04-2009
			US 2003229280 A1	11-12-2003
			US 2010272653 A1	28-10-2010
			WO 03097074 A1	27-11-2003

US 2005014097	A1	20-01-2005	AT 395696 T	15-05-2008
			EP 1444692 A1	11-08-2004
			ES 2306804 T3	16-11-2008
			FR 2832251 A1	16-05-2003
			JP 4104551 B2	18-06-2008
			JP 2005509540 A	14-04-2005
			US 2005014097 A1	20-01-2005
			WO 03042991 A1	22-05-2003

US 5731049	A	24-03-1998	EP 0658892 A1	21-06-1995
			FR 2714205 A1	23-06-1995
			US 5731049 A	24-03-1998
			US 6017645 A	25-01-2000

US 2003059603	A1	27-03-2003	DE 10140089 A1	27-02-2003
			EP 1284485 A1	19-02-2003
			JP 3553558 B2	11-08-2004
			JP 2003151817 A	23-05-2003
			KR 20030015863 A	25-02-2003
			US 2003059603 A1	27-03-2003
