

(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
19 décembre 2024 (19.12.2024)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2024/256678 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G01N 21/78 (2006.01) G01N 31/22 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2024/066644

(22) Date de dépôt international :
14 juin 2024 (14.06.2024)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2306226 16 juin 2023 (16.06.2023) FR

(71) Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
[FR/FR] ; 25 rue Leblanc, Bât le Ponant, 75015 PARIS (FR).

(72) Inventeurs : GONTIER, Alice ; CEA GRENOBLE, 17
rue des Martyrs, 38054 GRENOBLE CEDEX 09 (FR). DE
SOUSA NOBRE CATTOEN, Sonia ; CEA GRENOBLE,
17 rue des Martyrs, 38054 GRENOBLE CEDEX 09 (FR).
LAURENT, Manon ; CEA GRENOBLE, 17 rue des Mar-
tyrs, 38054 GRENOBLE CEDEX 09 (FR). PENLOU, Sé-
bastien ; CEA GRENOBLE, 17 rue des Martyrs, 38054
GRENOBLE CEDEX 09 (FR).

(74) Mandataire : AHNER, Philippe ; BREVALEX, Tour Tri-
nity, 1b Place de la Défense, 92400 COURBEVOIE (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS,
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, ME, 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))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que
déposée était en couleur ou en échelle de gris et est
disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

(54) Title: COLORIMETRIC DETECTION DEVICE IN THE FORM OF A SPRAYER FOR THE DETECTION OF CHEMICAL COMPOUNDS

(54) Titre : DISPOSITIF DE DÉTECTION COLORIMÉTRIQUE SOUS LA FORME D'UN PULVÉRISATEUR POUR LA DÉTECTION DE COMPOSÉS CHIMIQUES

(57) Abstract: The invention relates to a colorimetric detection device for detecting at least one chemical compound, which is in the form of a sprayer containing a composition which comprises a dispersing phase in which at least one coloured indicator capable of changing colour in the presence of the chemical compound is dispersed. The coloured indicator is present in the dispersing phase in the form of a plurality of solid particles which are impregnated with the coloured indicator or in which the coloured indicator is encapsulated. The invention also relates to a method for detecting the presence or absence of at least one chemical compound that employs a device as described above. Applications: detection of chemical compounds, toxic warfare compounds or toxic chemical-industry compounds.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un dispositif de détection colorimétrique pour la détection d'au moins un composé chimique, qui présente sous la forme d'un pulvérisateur contenant une composition qui comprend une phase dispersante dans laquelle est dispersé au moins un indicateur coloré apte à virer en présence du composé chimique. L'indicateur coloré est présent dans la phase dispersante sous la forme d'une pluralité de particules solides qui sont imprégnées de l'indicateur coloré ou dans lesquelles l'indicateur coloré est encapsulé. L'invention se rapporte également à un procédé de détection de la présence ou de l'absence d'au moins un composé chimique en mettant en œuvre un dispositif tel que précédemment décrit. Applications : détection de composés chimiques, de composés toxiques de guerre ou de composés toxiques industriels chimiques.



WO 2024/256678 A1

DISPOSITIF DE DÉTECTION COLORIMÉTRIQUE SOUS LA FORME D'UN PULVÉRISATEUR POUR LA DÉTECTION DE COMPOSÉS CHIMIQUES

Description

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à un dispositif de détection colorimétrique.

Plus spécifiquement, l'invention se rapporte à un dispositif de détection colorimétrique, se présentant sous la forme d'un pulvérisateur pour la détection de composés chimiques au moyen d'indicateurs colorés.

Elle se rapporte aussi à un procédé de détection de la présence ou de l'absence de composés chimiques, en mettant en œuvre le dispositif de détection colorimétrique.

La présente invention peut trouver application pour la détection de composés chimiques toxiques, tels que les composés toxiques de guerre ou les composés toxiques industriels chimiques (connus sous la dénomination TIC).

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Les risques NRBC-E (pour « risque nucléaires, radiologiques, biologiques, chimiques et explosifs ») constituent une menace élevée pour la population civile. Ils résultent notamment d'accidents industriels, d'actes criminels (comme l'emploi d'armes toxiques) ou encore de catastrophes naturelles ou environnementales, durant lesquels des composés toxiques se répandent dans l'environnement.

Il est donc important de pouvoir détecter la présence de tels composés toxiques en cas de risques NRBC-E.

À ce jour, il est possible d'utiliser un papier détecteur comprenant des indicateurs colorés des composés toxiques à détecter mais ce papier ne permet pas un dépôt résistant de ces indicateurs colorés sur une surface susceptible d'être contaminée et, en particulier, sur des surfaces trop complexes.

Par ailleurs, il a été proposé des sprays comme détecteur colorimétrique. Par exemple, Shrishty Bakshi et al. (*Advanced Functional Materials*, 2022,32, 2103496, ci-après [1]) ont mis au point un spray comprenant un polymère de polyprolactone et un ou deux indicateurs colorés en solution dans du chloroforme pour la détection des ions Fe^{2+} , des ions Fe^{3+} et de l'ammoniac uniquement. Ce spray est pulvérisé sous la forme de nanofibres sur différents types de surfaces, simplement à l'aide de gaz comprimé. Les nanofibres sont générées seulement lors de l'étape de pulvérisation. Par ailleurs, les indicateurs colorés compris dans ce spray étant en solution dans le chloroforme, ils peuvent facilement interagir entre eux avant d'être pulvérisés sous la forme de nanofibres.

Les inventeurs se sont donc fixé pour but de fournir un dispositif de détection colorimétrique ne présentant pas les inconvénients ci-dessus, c'est-à-dire un dispositif permettant de détecter et, idéalement, discriminer des composés chimiques plus complexes (tels que des composés chimiques toxiques) sur une surface complexe et dans lequel toute interaction entre les indicateurs colorés est évitée.

Ils se sont également fixé pour but de fournir un tel dispositif sans avoir besoin d'utiliser un solvant dangereux pour la santé et pour l'environnement, tel qu'un solvant chloré.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'invention se rapporte donc, en premier lieu, à un dispositif de détection colorimétrique pour la détection d'au moins un composé chimique, se présentant sous la forme d'un pulvérisateur et contenant une composition qui comprend une phase dispersante dans laquelle est dispersé au moins un indicateur coloré apte à virer en présence du composé chimique, caractérisé en ce que l'indicateur coloré est présent dans la phase dispersante sous la forme d'une pluralité de particules solides qui sont imprégnées de l'indicateur coloré ou dans lesquelles l'indicateur coloré est encapsulé

Dans ce qui suit, le dispositif de l'invention peut plus simplement être appelé « spray ».

Il est à noter que le dispositif de l'invention peut être apte à détecter plusieurs composés chimiques, auquel cas la composition contenue dans ce dispositif comprend une

phase dispersante dans laquelle sont dispersés plusieurs indicateurs colorés sous la forme d'une pluralité de particules solides.

De préférence, chaque particule solide n'est imprégnée que d'un seul indicateur coloré ou n'encapsule qu'un seul indicateur coloré lorsque plusieurs indicateurs colorés différents sont dispersés dans la phase dispersante.

On entend par « *indicateur coloré* » une substance qui prend au moins une couleur caractéristique en présence d'un composé chimique soit, en d'autres termes, une substance chimique qui présente au moins deux états colorés, un état coloré existant lorsque la substance chimique n'est pas en présence du composé chimique à détecter et au moins un autre état coloré lorsque la substance chimique est en présence du composé chimique à détecter, le passage d'un état coloré à l'autre étant visible à l'œil nu.

Le fait que l'indicateur coloré soit présent dans la phase dispersante sous la forme d'une pluralité de particules solides, permet notamment de limiter la migration de l'indicateur coloré dans la phase dispersante et ainsi limiter toute interaction entre indicateurs colorés dans cette phase dispersante. Ainsi, le dispositif de l'invention présente aussi l'avantage de pouvoir utiliser différents indicateurs colorés dans une même composition contenue dans un tel dispositif, puisque ces indicateurs colorés ne pourront interagir entre eux. Ceci permet alors la détection et, mieux encore, la discrimination de composés chimiques, lorsque plusieurs composés chimiques sont présents.

L'expression « *différents indicateurs colorés* » signifie que chaque indicateur coloré réagit à au moins un composé chimique spécifique différent.

Les particules imprégnées de l'indicateur coloré ou encapsulant l'indicateur coloré peuvent être en un matériau inorganique, par exemple à base de silice, d'alumine, d'oxyde de zinc, d'oxyde de titane ou de zéolite, de préférence à base de silice, ou organique, auquel cas elles sont typiquement en un matériau polymérique ou copolymérique, réticulé ou non.

Parmi ces particules, préférence est donnée à des particules en un matériau organique et, plus spécifiquement, en un matériau polymérique ou copolymérique.

De telles particules peuvent être obtenues par polymérisation d'un ou plusieurs monomères – cette polymérisation pouvant alors être une polymérisation en masse, en solution, en suspension, en dispersion ou en émulsion, induite par la chaleur ou des UV, en

présence ou non d'un amorceur de polymérisation – ou bien par solubilisation/précipitation d'un ou plusieurs polymères ou copolymères dans un solvant approprié.

Dans le cas où les particules sont en un matériau polymérique ou copolymérique réticulé, alors cette réticulation peut résulter :

- d'une fonctionnalisation du ou des monomères préalablement à la polymérisation, auquel cas la polymérisation s'accompagne d'une réticulation ;

- d'une fonctionnalisation du ou des monomères après la polymérisation, auquel cas la polymérisation et la réticulation sont réalisées en deux temps ; ou

- dans le cas d'un matériau copolymérique, d'une copolymérisation d'un ou plusieurs monomères monofonctionnels et d'un ou plusieurs monomères plurifonctionnels.

La réticulation permet de limiter au mieux la migration de l'indicateur coloré dans la phase dispersante.

Conformément à l'invention, les particules en un matériau polymérique ou copolymérique comprennent au moins un monomère choisi, de préférence, parmi l'éthylène, le (méth)acrylate de méthyle et le triacrylate de triméthylolpropane et, mieux encore, choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle et le triacrylate de triméthylolpropane.

En tout état de cause, les particules solides sont, de préférence, des microparticules, c'est-à-dire qu'elles présentent une taille moyenne en nombre comprise entre 0,1 μm et 100 μm et, mieux encore, entre 5 μm et 50 μm . Cette taille moyenne en nombre peut être déterminée par granulométrie par diffraction laser, par exemple à l'aide d'un granulomètre laser tel que celui commercialisé par Malvern Panalytical, sous la référence Mastersizer™ 3 000.

À cet égard, on précise que l'on entend par « taille », la plus grande des trois dimensions des microparticules.

Le dispositif de détection colorimétrique conforme à l'invention est particulièrement adapté pour la détection de composés chimiques sous la forme d'un liquide ou d'un solide.

Ce dispositif permet une lecture aisée d'un éventuel changement de couleur (ou dit virage colorimétrique) de l'indicateur coloré, lorsqu'il est en présence du composé chimique, même lorsque celui-ci n'est présent qu'en faible quantité, par exemple sous la forme d'une gouttelette.

5 Il est également particulièrement adapté pour détecter le composé chimique présent sur une surface complexe ou souple, telle que sur la surface d'un pneu, d'un vêtement ou encore d'une chaussure.

Typiquement, la phase dispersante est une phase liquide.

10 Plus spécifiquement, la phase dispersante de la composition contenue dans le dispositif peut être une phase aqueuse ou organique et peut éventuellement comprendre un tensioactif.

La composition contenue dans le dispositif, destinée à être pulvérisée sur une surface, peut, par la suite, être éliminée de cette surface mécaniquement et/ou en utilisant de l'eau ou des solvants appropriés.

15 Par exemple, lorsque la phase dispersante de la composition contenue dans le dispositif est une phase aqueuse, alors la composition peut être éliminée de la surface par simple nettoyage à l'eau, tandis que lorsque phase dispersante est une phase organique, la composition peut être éliminée de la surface par frottement et/ou à l'aide de *n*-décane.

20 Ceci peut être extrêmement intéressant dans le cadre d'une potentielle réutilisation de la surface.

D'autre part, l'indicateur coloré est choisi de manière à ce qu'il présente, évidemment, au moins un virage colorimétrique en présence du composé chimique que l'on souhaite détecter.

25 Mieux encore, lorsque plusieurs indicateurs colorés sont utilisés, ils sont avantageusement choisis de manière à ce que chacun d'entre eux présente au moins un virage colorimétrique contrasté les uns par rapport aux autres lorsqu'ils sont en contact avec au moins un composé chimique spécifique. Ceci permet une discrimination des composés chimiques, lorsque plusieurs composés chimiques sont présents. Ces indicateurs colorés peuvent être ceux qui présentent, avantageusement, une couleur initiale (c'est-à-

dire sans exposition à un ou des composés chimiques) similaire, et, de préférence, une couleur claire (par exemple, dans les nuances de jaune pâle), voire sont incolores.

Selon le composé chimique que l'on souhaite détecter, l'indicateur coloré peut être choisi parmi les composés anthraquinoniques, composés azoïques, les composés triarylméthanes, les composés xanthéniques, les composés indigoïques, les complexes métalliques, les composés comprenant au moins un groupe stilbène, les composés coumariniques, les composés comprenant au moins un groupe cyanine, les composés comprenant au moins un groupe phtalocyanine, les composés comprenant au moins un groupe porphyrine, les composés comprenant au moins un groupe hydrazone.

À titre d'exemples de composés anthraquinoniques, il peut être fait mention de la 1,4-dihydroxyanthraquinone, la 1-aminoanthraquinone, l'acide carminique, la 1,5-diaminoanthraquinone, la 1,2-diaminoanthraquinone, la 1,4-diamino-5-nitroanthraquinone, la 1,4,5,8-tétraaminoanthraquinone (Disperse Blue 1), la 1-méthylamino-4-(2-hydroxyéthyl)aminoanthraquinone (Disperse Blue 3), la 1-amino-2-méthylanthraquinone (Disperse Orange 11), le 1,4-bis-(p-tolylamino)anthraquinone (Solvent Green 3).

À titre d'exemples de composés azoïques, il peut être fait mention du 10-(2',4'-dinitrophénylazo)-9-phénanthrol, le 6-hydroxy-5-[(2-méthoxy-5-méthyl-4-sulfophényl)azo]-2-naphtalènesulfonate de disodium (dit également rouge Allura AC), le 4-diméthylaminoazobenzène (dit également jaune de méthyle), le 4-(2-carboxyphénylazo)-N,N-dipropylaniline (dit également « Propyl red » selon la terminologie anglaise), le chlorure de 3-(diéthylamino)-7-[(E)-[4-(diméthylamino)phényl]diazényl]-5-phénylphénazin-5-ium (dit également « Vert Janus B »), le N,N-diméthyl-4,4'-azodianiline, le N-éthyl-1-[(4-phényldiazényl)phényl]diazényl]naphtalène-2-amine (dit également « Rouge Soudan 7B »), l'amarante, le dihydrochlorure de 4-[[3-[(2,4-diaminophényl)diazényl]phényl]diazényl]benzène-1,3-diamine (dit également « brun de Bismarck Y »), le 4-hydroxy-3-[(4-sulfo-1-naphtalényl)azo]-1-naphtalènesulfonate de disodium (dit également « Chromotrope FB »), l'acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique (dit également « Rouge Congo »), le 2,2'-[4-(4-Aminophénylazo)phénylimino]diéthanol (dit également « Disperse Black 9 » selon la

terminologie anglaise), le 2,2'-[[4-[(4-nitrophényl)ado]phényl]imino]biséthanol (dit également « Disperse Red 19 » selon la terminologie anglaise), le (4Z)-4-[(1-hydroxynaphthalén-2-yl- hydrazinylidène]-7-nitro-3-oxo Y-naphtalène-1-sulfonate de sodium (dit également « noir ériochrome T »), le 4'-(4-
5 (diéthylamino)phénylazo)acétophénone, le 4-[(E)-(4-nitrophényl)diazényl]-N-phénylaniline (dit également « Disperse Orange 1 » selon la terminologie anglaise), l'hélianthine (dit également méthylorange), la 4-(4-nitrophénylazo)aniline (dit également « Disperse Orange 3 » selon la terminologie anglaise), le 4-[4-(phénylazo)-1-naphthylazo]phénol (dit également « Disperse Orange 13 » selon la terminologie anglaise),
10 le 3-[N-éthyl-4-(4-nitrophénylazo)phénylamino]propionitrile (dit également « Disperse Orange 25 » selon la terminologie anglaise), le 4-amino-5-hydroxy-3-(4-nitrophénylazo)-6-(phénylazo)naphtalène-2,7-disulfonate de sodium (dit également « Bleu noir naphthol »), le (2,2-diméthyl-1,3-dihydropérimidin-6-yl)-(4-phénylazo-1-naphthyl)diazène (dit également « Sudan Black B » selon la terminologie anglaise), le 6-hydroxy-5-[(4-sulfonatophényl)azo]naphtalène-2-sulfonate de disodium (dit également «jaune orangé
15 S ») , la tartrazine, le bleu Evans, le 4-[4-(phénylazo)phénylazo]-o-crésol (dit également «Disperse Yellow 7 » selon la terminologie anglaise), le 4'-nitro-4-diméthylaminoazobenzène.

À titre d'exemples de composés triarylméthanes, il peut être fait mention du bleu
20 d'aniline diammonium, du bleu de bromophénol, le violet de m-crésol, le rouge de crésol, le violet de gentiane (dit également « Crystal Violet » en terminologie anglaise), le rouge de chlorophénol, le sel de sodium de l'hydroxyde de (4-(α -(p-(diéthylamino)phényl)-2,4-disulfobenzylidène)-2,5-cyclohexadiène-1-ylidène)diéthylammonium (dit également « Patent blue V sodium salt »), le bleu de méthyle, l'acide rosolique, le violet de
25 pyrocatechol, le vert brillant BS, la base pararosaniline, la fuchsine, le bleu de thymol, le 4-(diméthylamino)- α -[4-(diméthylamino)phényl]- α -phényl-benzèneméthanol.

À titre d'exemples de composés xanthéniques, il peut être fait mention du chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium (dit également « Rhodamine 610 »), la rhodamine 6G éventuellement sous forme de sel

perchlorate, la rhodamine B, la sulforhodamine 101 hydratée, la fluorescéinamine (en particulier Isomère I), le chlorure de rhodamine 110.

À titre d'exemples de composés indigoïques, il peut être fait mention de l'indigo.

5 À titre d'exemples de complexes métalliques, il peut être fait mention du 5-nitroso-6-oxidonaphthalene-2-sulfonate trisodique complexé par du fer (III) (dit également « Naphtol Green B »).

À titre d'exemples de composés comprenant au moins un groupe stilbène, il peut être fait mention du colorant connu sous la terminologie anglaise « Fluorescent Brightener 28 ».

10 À titre d'exemples de composés coumariniques, il peut être fait mention de la 7-amino-4-(trifluorométhyl)coumarine, la 7-amino-4-méthylcoumarine, la 3-(2-N-Méthylbenzimidazolyl)-7-N,N-diéthylaminocoumarine (dit également « Coumarin 30 »), la 2,3,6,7-tétrahydro-10-(3-pyridyl)-1H,5H,11H-[1]benzopyrano[6,7,8-ij]quinolizin-11-one (dit également « Coumarin 510 »), la 3-(2-Benzothiazolyl)-7-(diéthylamino)coumarine (dit
15 également « Coumarin 6 »).

À titre d'exemples de composés comprenant un groupe cyanine, il peut être fait mention du vert d'indocyanine, du perchlorate de 5,5'-dichloro-11-diphénylamino-3,3'-diéthyl-10,12-éthylènethiatricarbocyanine (dit également IR140).

20 À titre d'exemples de composés comprenant un groupe phtalocyanine, il peut être fait mention du chlorure de phtalocyanine de fer (III), d'acide phtalocyanine-4,4',4'',4'''-tétrasulfonique de fer (III), du 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadécafluoro-29H,31H-phtalocyanine de cobalt (II), de phtalocyanine de cuivre (II), de composés comprenant un sel monosodique d'oxygène hydraté.

25 L'invention a-t-elle aussi comme objet un procédé de détection de la présence d'au moins un composé chimique sur une surface, le procédé comprenant au moins les étapes successives suivantes :

a) une étape de pulvérisation de la composition contenue dans le dispositif de détection colorimétrique tel que défini précédemment, sur la surface susceptible de comprendre le composé chimique à détecter ;

b) une étape de déduction de la présence du composé chimique sur la surface, en fonction d'un éventuel virage colorimétrique.

Selon un premier mode de réalisation particulier, l'étape de pulvérisation peut être mise en œuvre une fois que la surface sur laquelle on souhaite détecter la présence d'au moins un composé chimique a été mise en contact avec un milieu, de préférence liquide ou solide, comprenant ce composé chimique à détecter. En d'autres termes, le procédé de détection de l'invention peut comprendre, préalablement à l'étape a), une étape de mise en contact de la surface avec un milieu susceptible de comprendre le composé chimique.

Autrement dit, ce premier mode de réalisation permet de détecter, *a posteriori*, le composé chimique déposé sur la surface.

Selon ce premier mode de réalisation, il est avantageux d'utiliser la composition contenue dans le spray qui comprend une phase dispersante aqueuse. En effet, une fois l'étape de déduction réalisée, il sera facile de nettoyer à l'eau la surface sur laquelle a été pulvérisée la composition, permettant une réutilisation de cette surface.

Selon un deuxième mode de réalisation particulier, l'étape de pulvérisation peut être mise en œuvre avant que la surface sur laquelle on souhaite détecter la présence d'au moins un composé chimique ne soit mise en contact avec un milieu, de préférence liquide ou solide, comprenant ce composé chimique à détecter. En d'autres termes, le procédé de détection de l'invention peut comprendre, entre les étapes a) et b), une étape de mise en contact de la surface avec un milieu susceptible de comprendre le composé chimique.

Autrement dit, ce deuxième mode de réalisation permet de détecter en temps réel le composé chimique qui se dépose sur la surface.

Selon ce deuxième mode de réalisation, on préfère que la composition contenue dans le dispositif soit résistante à l'eau. Aussi, il est avantageux d'utiliser la composition contenue dans le spray qui comprend une phase dispersante organique. En effet, une fois l'étape de déduction réalisée, il sera facile de nettoyer la surface sur laquelle a été pulvérisée la composition par frottement et/ou à l'aide de *n*-décane, ce qui permet de réutiliser cette surface.

Par ailleurs, la surface sur laquelle est pulvérisée la composition contenue dans le spray peut être toute surface susceptible d'avoir été en contact ou d'être en contact avec un milieu comprenant le composé chimique à détecter. Une telle surface peut donc être une surface complexe ou souple, telle que sur la surface d'un pneu, d'un vêtement ou encore d'une chaussure.

Il s'entend que le dispositif de détection colorimétrique utilisé dans le cadre du procédé susmentionné doit être apte à détecter le composé chimique dont on veut déterminer la présence ou l'absence.

L'étape de déduction peut se faire aisément à l'œil nu, dès observation d'un changement de couleur de la surface sur laquelle a été pulvérisée la composition contenue dans le dispositif. Cependant, l'utilisation de dispositifs optiques ou optoélectroniques peut également être envisagée, si besoin, lors de cette étape.

Conformément à l'invention, les composés chimiques susceptibles d'être détectés par le procédé de l'invention peuvent être des composés toxiques, tels que des composés toxiques de guerre ou des composés toxiques industriels.

Plus particulièrement, les composés toxiques de guerres peuvent être des composés organophosphorés de la série G (comme le Sarin ou le Tabun), des composés organophosphorés de la série V (comme le composé VX), d'autres composés organophosphorés tels que les composés A-232, A-230, A-234 et A-242, des composés vésicants (comme l'Ypérite soufrée, l'Ypérite azotée et le Lewisite) ou encore des composés arséniés (comme les composés Clark 1 et Clark 2).

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront du complément de description qui suit.

Il va de soi que ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne doit en aucun cas être interprété comme une limitation de cet objet.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

1. Imprégnation de particules par un indicateur coloré

Cet exemple illustre la préparation de différentes particules imprégnées par des indicateurs colorés selon le protocole opératoire suivant :

- 5
- 1°) pesée de la poudre dans un ballon ;
- 2°) pesée de la quantité d'indicateur coloré nécessaire (0,1 % ou 0,5 % massique d'indicateur coloré par rapport à la masse de poudre) dans un pilulier ;
- 3°) ajout d'un solvant permettant la solubilisation de l'indicateur coloré dans le pilulier et de sorte à avoir une concentration d'environ 30 mg/mL ;
- 10
- 4°) versement de la solution d'indicateur coloré dans le ballon sur la poudre et rinçage du pilulier à plusieurs reprises et versement du solvant de rinçage dans le ballon ;
- 5°) selon l'aspect de la poudre dans le ballon, rajout d'autant de solvant que nécessaire pour mouiller et mettre en suspension la poudre ;
- 6°) évaporation en trois étapes :
- 15
- *mise en rotation dans le bain-marie (55 °C) de l'évaporateur rotatif pendant 10 minutes pour homogénéiser la suspension dans le ballon et monter en température ;
- *descente en pression lente jusqu'à 400 mbar pour distiller lentement le solvant ;
- *lorsque les poudres commencent à se regrouper pour former un anneau qui s'attache à la paroi du ballon, la pression est descendue plus rapidement jusqu'au séchage complet.
- 20
- Le tableau ci-dessous expose les deux poudres imprégnées préparées, avec la précision de la nature de la poudre, de l'indicateur coloré, de la proportion d'indicateur coloré et du solvant.

Indicateur coloré	Proportion d'indicateur	Solvant	Poudre
Disperse Black 9	0,1 %	Éthanol	Silice
Pourpre de bromocrésol sous la forme de sel de sodium	0,5 %	Éthanol	Polyéthylène

La silice est une silice présentant une taille moyenne de particules de 2-25 µm et est fournie par Aldrich sous la référence de produit 288500-1KG.

Le polyéthylène est un polyéthylène présentant une taille moyenne de particules de 30 µm et est fourni par Mitsui Chemicals sous la référence de produit MIPELON XM-220.

2. Indicateurs colorés encapsulés dans des particules en un matériau copolymérique

2.1 Encapsulation du vert de bromocrésol dans des particules copolymériques de MMA/TMPTA

L'encapsulation du vert de bromocrésol par copolymérisation du méthacrylate de méthyle (noté MMA) et du triacrylate de triméthylolpropane (noté TMPTA) est préparée selon le protocole suivant :

1°) 5 mg du vert de bromocrésol broyé et 50 mg de photoamorceur Irgacure™ 819 (fourni par BASF avec la référence commerciale 56415892) sont pesés, puis sont mis en suspension dans 20 mL de cyclohexane dans un flacon en verre de 30 mL et passés aux ultrasons ;

2°) la suspension est placée sous agitation magnétique dans une cuve UV (fournie par Hönle, sous la référence *UVA-cube100* ; 365 nm ; ~4 mW/cm²) ;

3°) une solution comprenant 0,2 mL de MMA et 0,8 mL de TMPTA (proportion massique MMA/TMPTA 20/80) est introduite dans la suspension à l'aide d'une seringue, sous agitation ;

4°) la suspension obtenue à l'issue du point 3°) est irradiée sous UV pendant 4 minutes ; elle passe alors d'un aspect transparent à un aspect laiteux. ;

5°) du cyclohexane est ensuite ajouté pour éliminer le photoamorceur résiduel. La suspension est centrifugée à 10 000 rpm pendant 5 minutes, puis le cyclohexane est retiré et remplacé par de l'éthanol. La suspension est centrifugée une nouvelle fois à 10 000 rpm pendant 5 minutes pour éliminer le vert de bromocrésol résiduel non encapsulé ; puis,

6°) les particules sont récupérées par filtration sur un filtre plissé, rincées à l'eau et séchées à température ambiante.

2.2 Encapsulation du Disperse Black 9 dans des particules copolymériques de MMA/TMPTA

L'encapsulation du Disperse Black 9 par copolymérisation du MMA et du TMPTA est préparée selon le même protocole décrit au point 2.1 ci-dessus.

5 2.3 Encapsulation du 4-nitrobenzaldéhyde(2,4-dinitrophényl) hydrazine dans des particules copolymériques de MMA/TMPTA

L'encapsulation du 4-nitrobenzaldéhyde(2,4-dinitrophényl) hydrazine par copolymérisation du MMA et du TMPTA est préparée selon le protocole suivant :

10 1°) 0,2 mL de MMA et 0,8 mL de TMPTA (proportion massique MMA/TMPTA 20/80) sont placés dans un pilulier ;

2°) 50 mg d'Irgacure™ 819 sont ajoutés, puis le mélange est placé sous agitation magnétique dans une cuve UV (de même référence que celle utilisée au point 2.1 ci-avant) ;

3°) 5 mg de l'hydrazine dans du cyclohexane sont ajoutés dans la cuve UV ;

15 4°) la suspension est irradiée sous UV pendant 4 minutes ; elle passe alors d'un aspect transparent à un aspect laiteux ;

5°) du cyclohexane est ajouté pour éliminer le photoamorceur résiduel. La suspension est centrifugée à 10 000 rpm pendant 5 minutes. Le cyclohexane est retiré et remplacé par de l'éthanol. La suspension est centrifugée une nouvelle fois à 10 000 rpm pendant 5 minutes, pour éliminer l'hydrazine résiduelle non encapsulée ; puis,

20 6°) les particules sont récupérées par filtration sur un filtre plissé, puis placées dans 10 mL de cyclohexane.

2.4 Encapsulation du pourpre de bromocrésol, sous la forme de sel de sodium, dans des particules copolymériques de MMA/TMPTA

25 L'encapsulation du pourpre de bromocrésol par copolymérisation du MMA et du TMPTA est préparée selon le protocole suivant :

1°) 10 mg du pourpre de bromocrésol et 113 mg d'Irgacure™ 819 sont pesés et solubilisés, si besoin à l'aide d'ultrasons, dans 0,4 mL de MMA et dans 1,6 mL de TMPTA (proportion massique MMA/TMPTA 22/78) ;

30 2°) le mélange ci-dessus est ensuite introduit à la pipette dans 20 mL de cyclohexane ;

3°) la solution obtenue au point 2°) est mélangée manuellement jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène ;

4°) la solution est irradiée sous UV pendant 2 minutes ; elle passe alors d'un aspect jaune transparent à un aspect jaune laiteux ;

5 5°) la solution est centrifugée à 10 000 rpm pendant 5 minutes, puis le cyclohexane est retiré et remplacé par de l'éthanol. La solution est centrifugée une nouvelle fois à 10 000 rpm pendant 5 minutes pour rincer les particules, éliminer le photoamorceur et le pourpre de bromocrésol résiduel non encapsulé ; puis,

10 6°) les particules sont récupérées par filtration dans un filtre plissé, rincées à l'eau et séchées à 80 °C.

3. Résistance à un solvant et exposition à un simulant des particules de MMA/TMPTA encapsulant le pourpre de bromocrésol

15 Les particules obtenues à l'issue du point 2.4, sont mises en contact avec de l'éthanol pendant environ 5 minutes.

Il en résulte, qu'après cette mise en contact, les particules ne se sont pas dissoutes. Ceci confirme qu'elles sont parfaitement résistantes à l'éthanol, ce qui permet de limiter la migration de l'indicateur coloré dans le solvant.

20 Une goutte de soude – simulant un composé toxique à détecter – diluée dans du 1-butanol, est ensuite déposée à la surface de ces particules. Un changement de couleur est alors observé : les particules passent du jaune au bleu. Ceci confirme donc que le simulant parvient à l'intérieur des particules et que celles-ci permettent la détection de la présence d'un composé chimique.

4. Utilisation d'un spray comprenant les particules imprégnées d'un indicateur coloré et/ou les particules encapsulant un indicateur coloré, face à des simulants

4.1 Pulvérisation d'une composition qui comprend une phase dispersante organique et un ou plusieurs indicateurs colorés sur des surfaces contaminées après exposition au DPCP et à la soude

30 4.1.1. *Composition comprenant un seul indicateur coloré*

Tout d'abord, des gouttes de diphényl chlorophosphate (plus simplement noté DPCP), simulant une substance toxique à détecter, ont été déposées à plusieurs endroits sur les supports suivants :

- lunettes de protection (de type de celles utilisées dans des laboratoires de chimie), ;
- gants en nitrile ; et
- papier absorbant.

Parallèlement, les particules de silice imprégnées de Disperse Black 9 (obtenues au point 1 ci-avant) sont mises en suspension dans 28,5 g de cyclohexane.

La suspension est ensuite introduite dans un spray mécanique et est pulvérisée sur les différents supports contaminés par le DPCP.

On observe alors :

- d'une part, le dépôt d'une couche de couleur jaune sur ces supports, indiquant une bonne adhésion des particules ; et d'autre part,
- des tâches violettes au niveau des endroits ayant été contaminés, confirmant que le Disperse Black 9 a bien réagi à la présence du DPCP.

4.1.2. Composition comprenant deux indicateurs colorés différents

Des gouttes de DPCP et de soude diluée dans du 1-butanol, ont été déposées à plusieurs endroits sur les supports du même type que ceux utilisés au point 4.1.1.

Le protocole suivant est ensuite mis en œuvre :

1°) 17,59 g de la suspension de Disperse Black 9 préparée précédemment (au point 4.1.1) dans le cyclohexane est versée dans un flacon en verre de 200 mL ;

2°) les particules de polyéthylène imprégnées du pourpre de bromocrésol (obtenues au point 1), sont mises en suspension dans 12,36 g de cyclohexane ;

3°) 4,21 g de la suspension du pourpre de bromocrésol sont ajoutés dans le flacon de 200 mL, avec 12,65 g de cyclohexane ; le mélange est ensuite introduit dans un spray mécanique à gâchette puis est pulvérisé sur les différents supports contaminés.

On observe alors :

- d'une part, le dépôt d'une couche de couleur jaune sur ces supports, indiquant une bonne adhésion des particules ; et d'autre part,
- des tâches violettes et bleues au niveau des endroits ayant été contaminés respectivement par le DPCP et la soude, confirmant que les deux indicateurs colorés ont bien réagi à la présence de ces simulants.

4.2 Pulvérisation d'une composition qui comprend une phase dispersante organique et plusieurs indicateurs colorés, sur une surface avant exposition au DPCP et à la soude

Le spray est ici déposé sous la forme d'un patch sur un film plastique (fourni par Pavo PP, avec la référence commerciale 8007882).

Pour ce faire :

1°) 21 mg de polystyrène-block-poly(éthylène-ran-butylène)-block-polystyrène (noté PSPEPB) sont dissous dans 20 g de cyclohexane ;

le PSPEPB a une masse molaire moyenne en masse $M_w \sim 89\,000$ et est fourni par Sigma Aldrich avec la référence commerciale 200565-250G ;

2°) 0,4 g de chacune des particules encapsulant le vert de bromocrésol, le Disperse Black 9 et le 4-nitrobenzaldéhyde(2,4-dinitrophényl) hydrazine (respectivement obtenues aux points 2.1, 2.2 et 2.3) sont ensuite ajoutés ; puis

3°) 16 billes de verre d'un diamètre de 10 mm sont ajoutées et le mélange est agité 5 minutes au vortex.

Une suspension homogène est alors obtenue, introduite dans un spray et est ensuite pulvérisée deux fois sur le film plastique, sous la forme d'un patch. Un temps de séchage à température ambiante est respecté après chaque pulvérisation.

Le film plastique est ensuite exposé au DPCP et à la soude.

Des virages colorimétriques vifs sont observés au niveau du patch.

4.3 Pulvérisation d'une composition qui comprend une phase dispersante aqueuse et un indicateur coloré, sur une surface contaminée après exposition à la soude.

Une suspension est préparée en mettant en œuvre les étapes suivantes :

1°) 0,96 g de GlucoPON sont solubilisés dans 20 g d'eau ;

2°) le pH est ajusté à une valeur égale à 4, par ajout d'acide phosphorique à 1M ;

3°) 400 mg des particules encapsulant le vert de bromocrésol (obtenues au point 2.1) sont ajoutés ;

4°) 16 billes de verre d'un diamètre de 9 mm sont ajoutées puis le mélange est agité au vortex, pendant 10 minutes ;

5 5°) 4 mL de THF sont ajoutés pour casser la mousse formée ; une suspension d'un solide floconneux est obtenue et est introduite dans un spray mécanique à gâchette.

La suspension est ensuite pulvérisée sur un film plastique (de même référence que celui utilisé au point 4.2), qui comprend une goutte de soude diluée dans du 1-butanol.

10 Un virage colorimétrique vers le bleu clair, est observé lors de la mise en contact de la suspension et de la soude.

4.4 Pulvérisation d'une composition qui comprend une phase dispersante aqueuse et un indicateur coloré, sur une surface avant exposition à la soude

15 La suspension obtenue au point 4.3 est pulvérisée deux fois sur un film plastique (de même référence que ceux utilisés ci-dessus), sous la forme d'un patch. Un temps de séchage, à température ambiante, est respecté après chaque pulvérisation.

Le film plastique est ensuite exposé à la soude diluée dans du 1-butanol.

Un virage colorimétrique vif est observé au niveau du patch.

20 **5. Utilisation d'un spray comprenant les particules encapsulant un indicateur coloré, face à des composés toxiques de guerre**

Trois sprays différents sont utilisés dans cette partie :

- le premier spray comprend les particules encapsulant le Disperse Black 9, obtenues au point 2.2 ;

25 - le deuxième spray comprend les particules encapsulant le 4-nitrobenzaldéhyde(2,4-dinitrophényl) hydrazine, obtenues au point 2.3 ; et

- le troisième spray comprend ces deux types de particules.

Chacun de ces sprays sont obtenus en mettant en œuvre les étapes suivantes :

1°) 21 mg de PSPEPB sont dissous dans 20 g de cyclohexane ;

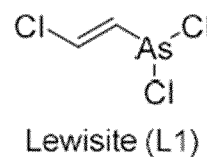
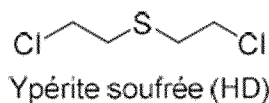
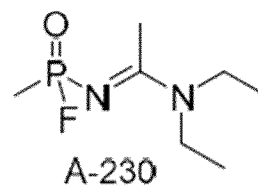
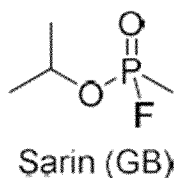
30 le PSPEPB a une masse molaire moyenne en masse $M_w \sim 89,000$ et est fourni par Sigma Aldrich avec la référence commerciale 200565-250G ;

2°) 0,4 g des particules sont ensuite ajoutés ; puis

3°) 16 billes de verre d'un diamètre de 10 mm sont ajoutées et le mélange est agité 5 minutes au vortex.

Ensuite, chaque spray est pulvérisé deux fois, sous la forme d'un patch, sur un film plastique distinct. Un temps de séchage à température ambiante est respecté après chaque pulvérisation.

Les films plastiques sont ensuite exposés aux 4 composés toxiques de guerre suivants :



Le composé Sarin est un composé organophosphoré de la série G, l'Ypérite soufrée et le Lewisite sont tous les deux des composés vésicants.

Pour ce faire, 1,2 µL de chacun de ces composés toxiques sont déposés sur les films plastiques *via* une pipette électronique multicanaux.

Les supports sont scannés avant exposition aux composés toxiques puis après 5 minutes et après 1 heure.

Il en résulte que :

- le premier spray permet de détecter le Sarin, l'Ypérite soufrée et le Lewisite ;
- le deuxième spray permet de détecter le composé A-230 ; et
- le troisième spray permet de détecter le Sarin, le composé A-230, l'Ypérite soufrée et le Lewisite.

RÉFÉRENCES CITÉES

- [1] Shrishty Bakshi et al., *Advanced Functional Materials*, 2022,32, 2103496

Revendications

1. Dispositif de détection colorimétrique pour la détection d'au moins un composé chimique, se présentant sous la forme d'un pulvérisateur et contenant une composition qui comprend une phase dispersante dans laquelle est dispersé au moins un indicateur coloré apte à virer en présence du composé chimique, caractérisé en ce que l'indicateur coloré est présent dans la phase dispersante sous la forme d'une pluralité de particules solides qui sont imprégnées de l'indicateur coloré ou dans lesquelles l'indicateur coloré est encapsulé.

2. Dispositif selon la revendication 1, dans lequel chaque particule solide n'est imprégnée que d'un seul indicateur coloré ou n'encapsule qu'un seul indicateur coloré lorsque plusieurs indicateurs colorés différents sont dispersés dans la phase dispersante.

3. Dispositif selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les particules solides sont en un matériau inorganique choisi parmi la silice, l'alumine, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane ou la zéolite, de préférence la silice.

4. Dispositif selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les particules solides sont en un matériau organique, de préférence en un matériau polymérique ou copolymérique comprenant au moins un monomère choisi parmi l'éthylène, le (méth)acrylate de méthyle, et le triacrylate de triméthylolpropane et, mieux encore, choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle et le triacrylate de triméthylolpropane.

5. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel les particules solides ont une taille moyenne en nombre comprise entre 0,1 μm et 100 μm , de préférence, comprise entre 5 μm et 50 μm .

6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'indicateur coloré est choisi parmi les composés anthraquinoniques, les composés

azoïques, les composés triarylméthanes, les composés xanthéniques, les composés indigoïques, les complexes métalliques, les composés comprenant au moins un groupe stilbène, les composés coumariniques, les composés comprenant au moins un groupe cyanine, les composés comprenant au moins un groupe phtalocyanine, les composés
5 comprenant au moins un groupe porphyrine, les composés comprenant au moins un groupe hydrazone.

7. Procédé de détection de la présence d'au moins un composé chimique sur une surface, comprenant au moins les étapes successives suivantes :

- 10 a) une étape de pulvérisation de la composition contenue dans le dispositif de détection colorimétrique selon les revendications 1 à 6, sur la surface ;
- b) une étape de déduction de la présence du composé chimique sur la surface, en fonction d'un éventuel virage colorimétrique.

15 8. Procédé de détection selon la revendication 7, qui comprend, soit préalablement à l'étape a) soit entre les étapes a) et b), une étape de mise en contact de la surface avec un milieu susceptible de comprendre le composé chimique.

20 9. Procédé de détection selon la revendication 7 ou la revendication 8, dans lequel le composé chimique est choisi parmi les composés toxiques de guerre et les composés toxiques industriels.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/066644

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G01N 21/78**(2006.01)i; **G01N 31/22**(2006.01)i

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)

G01N

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 2491379 B1 (UNIV DANMARKS TEKNISKE [DK]) 10 April 2019 (2019-04-10) paragraphs [0013], [0015], [0022] - [0025] paragraphs [0039] - [0042], [0048] figures 6,9; example 3	1,3,7,8 2,4-6,8,9
Y	EP 3671182 A1 (PALO ALTO RES CT INC [US]) 24 June 2020 (2020-06-24) paragraphs [0001], [0002], [0015], [0024]	4-6,9
X	WANG XU-DONG ET AL. "A water-sprayable, thermogelating and biocompatible polymer host for use in fluorescent chemical sensing and imaging of oxygen, pH values and temperature" <i>SENSORS AND ACTUATORS B: CHEMICAL</i> , Vol. 221, 19 June 2015 (2015-06-19), pages 37-44 DOI: 10.1016/J.SNB.2015.05.082 ISSN: 0925-4005, XP029282773 abstract page 38, right-hand column, line 4 - page 39, right-hand column, line 2 figure 1; table 1 paragraph [02.4]; figure 3b	1,4,7



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 June 2024

Date of mailing of the international search report

09 July 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Consalvo, Daniela

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/066644

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2017342277 A1 (SAMPATHKUMARAN UMA [US] ET AL) 30 November 2017 (2017-11-30) paragraphs [0003], [0016] - [0048], [0072] - [0081]; figures 1-17	2,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2024/066644

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	2491379	B1	10 April 2019	EP	2491379	A1	29 August 2012
				WO	2011048001	A1	28 April 2011
EP	3671182	A1	24 June 2020	EP	3671182	A1	24 June 2020
				JP	2020101535	A	02 July 2020
				US	2020200684	A1	25 June 2020
				US	2023228687	A1	20 July 2023
US	2017342277	A1	30 November 2017	US	11760888	B1	19 September 2023
				US	2017342277	A1	30 November 2017

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. G01N21/78 G01N31/22 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) G01N		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 2 491 379 B1 (UNIV DANMARKS TEKNISKE [DK]) 10 avril 2019 (2019-04-10)	1, 3, 7, 8
Y	alinéas [0013], [0015], [0022] - [0025] alinéas [0039] - [0042], [0048] figures 6,9; exemple 3 -----	2, 4-6, 8, 9
Y	EP 3 671 182 A1 (PALO ALTO RES CT INC [US]) 24 juin 2020 (2020-06-24) alinéas [0001], [0002], [0015], [0024] ----- - / - -	4-6, 9
☒ 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 juin 2024		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 09/07/2024
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 Consalvo, Daniela

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	WANG XU-DONG ET AL: "A water-sprayable, thermogelating and biocompatible polymer host for use in fluorescent chemical sensing and imaging of oxygen, pH values and temperature", SENSORS AND ACTUATORS B: CHEMICAL, vol. 221, 19 juin 2015 (2015-06-19), pages 37-44, XP029282773, ISSN: 0925-4005, DOI: 10.1016/J.SNB.2015.05.082 abrégé page 38, colonne de droite, ligne 4 - page 39, colonne de droite, ligne 2 figure 1; tableau 1 alinéa [02.4]; figure 3b -----	1,4,7
Y	US 2017/342277 A1 (SAMPATHKUMARAN UMA [US] ET AL) 30 novembre 2017 (2017-11-30) alinéas [0003], [0016] - [0048], [0072] - [0081]; figures 1-17 -----	2,8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2024/066644

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2491379	B1	10-04-2019	EP 2491379 A1	29-08-2012
			WO 2011048001 A1	28-04-2011

EP 3671182	A1	24-06-2020	EP 3671182 A1	24-06-2020
			JP 2020101535 A	02-07-2020
			US 2020200684 A1	25-06-2020
			US 2023228687 A1	20-07-2023

US 2017342277	A1	30-11-2017	US 11760888 B1	19-09-2023
			US 2017342277 A1	30-11-2017
