

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 864 242

②1 N° d'enregistrement national : 03 14868

⑤1 Int Cl⁷ : G 01 N 31/22

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18.12.03.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 24.06.05 Bulletin 05/25.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : UNIVERSITE RENNES 1 Etablissement public à caractère scientifique et culturel — FR et ATMOSPHERE CONTROLE — FR.

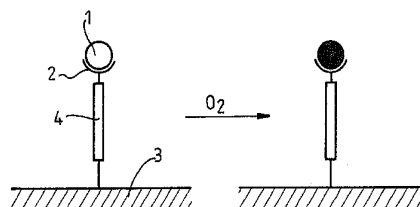
⑦2 Inventeur(s) : LAPINTE CLAUDE, ROUE SEVERINE, IBN GHAZALA SAFAA, ROUSSEL EDMOND et LEGRAND MARC HENRI.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET HERRBURGER.

⑤4 COMPOSE REACTIF DETECTEUR ET/OU ABSORBEUR D'OXYGENE, PROCEDE DE PREPARATION D'UN TEL COMPOSE AINSI QUE DISPOSITIF RENFERMANT CELUI-CI.

⑤7 Composé réactif détecteur et/ou absorbeur d'oxygène, caractérisé en ce qu'il est constitué par un complexe moléculaire dérivé métallique (1)/ligand (2) changeant de couleur en fonction du degré d'oxydation du métal et relié à la surface d'un support solide (3) par une liaison covalente.



FR 2 864 242 - A1



La présente invention concerne un composé réactif susceptible d'avoir deux fonctions complémentaires, à savoir d'une part détecter la présence d'oxygène par un changement de couleur net, visible à l'œil nu comme avec un spectrophotomètre, et d'autre part absorber chimiquement et irréversiblement l'oxygène contenu dans une enceinte close.

Des systèmes indicateurs d'oxygène ont été abondamment décrits dans la littérature ; ils mettent généralement en œuvre un colorant qui change de teinte en fonction de son niveau d'oxydation associé à un réducteur pour maintenir la forme réduite du colorant en absence d'oxygène (documents DE-30 25 264, JP-62 183 834, WO-93/24820, WO-98/03866...).

Le réactif indicateur d'oxygène peut être sous forme d'encre (documents DE-30 25 264, JP-62 183 834), inclus dans un thermoplastique (document WO-2003/00557), emballé entre des matériaux perméables à l'oxygène (document WO-93/24820) ou encore inclus dans un milieu amorphe (document FR-2 710 751).

Les spécialistes ont parallèlement déjà proposé une large gamme de dispositifs absorbeurs d'oxygène qui sont utilisés dans de nombreux domaines de la technique parmi lesquels on peut à titre d'exemple mentionner les industries agroalimentaires notamment pour la réalisation d'emballages permettant la conservation d'aliments sous atmosphère inerte, les industries pharmaceutiques, pour la conservation de préparations à usage médical, ou de manière plus générale tous les domaines nécessitant une atmosphère dépourvue d'oxygène ou à faible teneur en oxygène.

Ces différents systèmes ont un inconvénient en commun, lié au fait que le réactif indicateur et/ou absorbeur est sujet à des phénomènes de migration, ce qui peut être très gênant, en particulier dans le cadre d'applications rattachées au domaine alimentaire ou pharmaceutique.

Dans ce contexte, la présente invention a pour objet de proposer un composé réactif détecteur et/ou absorbeur d'oxygène dans lequel le réactif indicateur est lié de façon irréversible à un support solide, de sorte qu'il ne risque pas d'être exposé à des phénomènes de migration et en outre pouvant être obtenu à partir de produits non toxiques disponibles dans le commerce.

Ce composé réactif est caractérisé en ce qu'il est constitué par un complexe moléculaire dérivé métallique/ligand changeant de cou-

leur en fonction du degré d'oxydation du métal et relié à la surface d'un support solide par une liaison covalente.

Compte tenu du fait que les molécules actives du composé réactif conforme à l'invention sont fixées sur un support, constituant ainsi un matériau hybride, celles-ci ne peuvent pas migrer par contact dans une autre substance.

Selon l'invention, le complexe moléculaire est de préférence relié à la surface du support par l'intermédiaire d'un dérivé d'une chaîne organique de liaison.

Un telle chaîne renferme d'une part une première fonction ou fonction de greffage permettant sa fixation sur le support, et d'autre part une seconde fonction ou fonction de coordination adaptée pour réaliser un couplage avec une entité moléculaire de condensation associée pour former le ligand qui permet la complexation du dérivé métallique.

La figure jointe en annexe est un schéma illustratif de la configuration du composé réactif conforme à l'invention et de son changement de couleur suite à une réaction chimique du dérivé métallique qu'il contient avec l'oxygène.

Un tel composé réactif est constitué par un complexe dérivé métallique 1 / ligand 2 relié à la surface d'un support 3 par l'intermédiaire d'un dérivé d'une chaîne organique de liaison 4 qui constitue en fait un bras permettant de fixer la partie fonctionnelle 1, 2 du composé réactif au support 3.

Le composé réactif conforme à l'invention est donc constitué par un complexe organique moléculaire sensible à l'oxygène solidement fixé par des liaisons chimiques covalentes à la surface d'un support qui conserve ses propriétés mécaniques mais prend la couleur de ce complexe, cette couleur étant modifiée lorsqu'il est exposé à une atmosphère contenant de l'oxygène.

La vitesse de ce changement de couleur dépend de la température ainsi que de la pression partielle en oxygène et du degré d'humidité de l'atmosphère considérée.

Utilisé seul ou en combinaison avec d'autres absorbeurs d'oxygène, ce composé réactif permet de détecter la présence d'oxygène et d'absorber l'oxygène présent dans une enceinte.

Selon l'invention le ligand peut avantageusement comporter une chaîne hétéroatomique le cas échéant substituée renfermant deux groupes fonctionnels imine conjugués et dans laquelle au moins deux

atomes d'azote dont l'un appartient à un noyau pyridine ou analogue sont séparés par deux atomes de carbone.

Selon l'invention un noyau analogue à un noyau pyridine peut à titre d'exemple être un noyau pyridine substitué ou un système polycyclique contenant au moins un noyau pyridine.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention la fonction de coordination de la chaîne organique de liaison est une fonction amine, notamment une fonction amine primaire.

L'entité moléculaire de condensation peut quant à elle avantageusement être constituée par le 2-pyridine carboxaldéhyde, l'acide 2-pyridine carboxylique ou son chlorure.

Selon cette caractéristique le ligand est donc constitué par un composé résultant de la condensation du 2-pyridine carboxaldéhyde, ou de l'acide 2-pyridine carboxylique ou de son chlorure avec la fonction amine de la chaîne organique de liaison.

Une telle condensation peut en effet conduire à la formation de ligands azotés bidentés, tridentés ou tétradentés capables de complexer de nombreux métaux de transition et leurs dérivés.

De tels complexes peuvent, en présence d'oxygène prendre une couleur intense caractéristique du degré d'oxydation du métal.

Conformément à l'invention, le dérivé métallique doit être choisi de sorte qu'au sein de celui-ci, le métal se trouve dans un bas degré d'oxydation et soit ainsi capable de réagir avec l'oxygène.

A titre d'exemple, ce dérivé métallique peut avantageusement être choisi dans le groupe formé par CuCl, [Cu(CH₃CN)₄] [PF₆], AgNO₃, et FeSO₄.

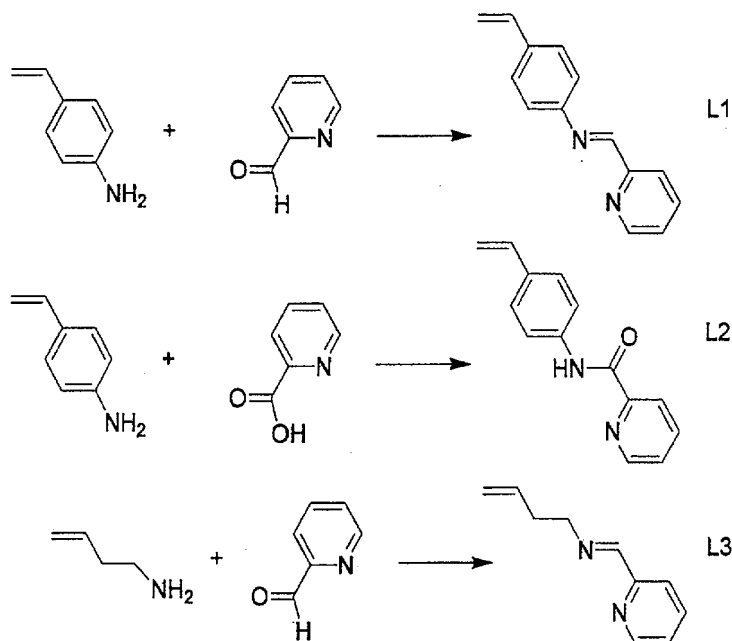
Dans le dérivé métallique [Cu(CH₃CN)₄] [PF₆] le contre-anion PF₆ peut être remplacé par tout autre contre-anion faiblement coordonnant tel que BF₄ ou CF₃OSO₂.

Selon une première variante de l'invention, le support est un support polymère organique tel que des billes de polystyrène ou d'un copolymère à base de polystyrène et la fonction de greffage de la chaîne organique de liaison est une fonction alcène.

A titre d'exemple les réactions ci-dessous constituent trois exemples de préparation de ligands L1, L2, L3 à partir de chaînes organiques de liaison disponibles dans le commerce, et renfermant d'une part une fonction alcène permettant leur fixation sur un support polymère organique par copolymérisation et d'autre part une fonction amine primaire

susceptible de réagir par condensation avec le 2-pyridine carboxaldéhyde ou l'acide 2-pyridine carboxylique.

Les complexes moléculaires obtenus après réaction du li-
gand avec un dérivé d'un métal de transition, possèdent une bande
5 d'absorption métal-ligand intense dans le domaine du visible. La couleur
de cette bande est souvent caractéristique du degré d'oxydation du métal.



Par ailleurs, des billes de polystyrène fonctionnel possédant
une ou plusieurs fonctions amine primaire et/ou une ou plusieurs fonc-
10 tions amine secondaire qui sont disponibles dans le commerce peuvent
constituer un support facile d'emploi.

Selon une seconde variante de l'invention le support est un
support minéral tel que des billes d'un verre minéral et la fonction de
greffage de la chaîne organique de liaison est une fonction trialkoxysilane,
15 notamment triméthoxysilane.

Le support est de préférence constitué par un oxyde métal-
lique activé tel que TiO_2 , ZrO_2 , ou de préférence SiO_2 ou Al_2O_3 qui corres-
pondent à des oxydes peu coûteux, totalement exempts de toxicité et en
20 outre disponibles dans le commerce sous une large gamme de qualité.

Un tel support peut avantageusement se présenter sous
forme de billes vitreuses pouvant avoir différentes granulométries θ à titre
d'exemple $60 < \theta < 200 \mu\text{m}$ ou $200 < \theta < 500 \mu\text{m}$.

Selon cette variante de l'invention la chaîne organique de
liaison peut quant à elle être choisie avantageusement dans le groupe

formé par les 3-aminopropyltriméthoxysilane, N-[3-(triméthoxysilyl)-propoyl]éthylène-diamine et 3-(2-(2-amino)éthylamino]propyl-triméthoxysilane.

5 L'invention se rapporte également à un procédé de préparation d'un composé réactif du type susmentionné relié à la surface d'un support minéral.

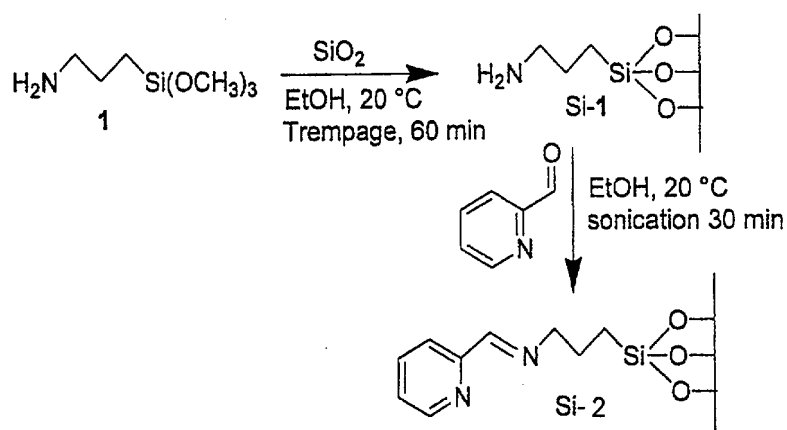
Selon l'invention, un tel procédé est caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- 10 - activation du support par trempage dans une solution acide, lavages puis séchage à l'air,
- greffage de la chaîne organique de liaison sur le support activé par trempage dans l'éthanol à température ambiante,
- synthèse in situ du ligand par addition de l'entité moléculaire de condensation à la chaîne organique préalablement greffée sur le support activé ou non, à température ambiante et en milieu éthanol, et
- 15 - coordination du dérivé métallique sur le ligand ou métallation par trempage dans une solution d'éthanol à température ambiante sous atmosphère inerte.

Il est à noter que les étapes de greffage de la chaîne organique de liaison sur le support activé et de synthèse in situ du ligand sont 20 en fait indissociables et peuvent être mises en œuvre dans un sens ou dans l'autre, ce qui signifie que le support activé peut être introduit dans le milieu réactionnel avant ou après l'entité moléculaire de condensation.

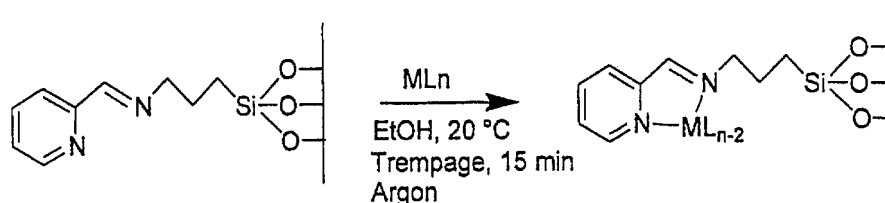
Le procédé conforme à l'invention présente l'avantage de 25 pouvoir être mis en œuvre à l'air, à l'exception de la dernière étape de métallation qui nécessite une atmosphère inerte, ce, bien que le composé réactif finalement obtenu soit destiné à réagir avec l'oxygène.

Dans l'exemple de réalisation dans lequel le support est constitué par des billes de silice et la chaîne organique par du 3-aminopropyl triméthoxysilane le greffage de la chaîne organique de liaison 30 sur le support activé et la synthèse in situ du ligand peuvent être schématisés comme ci-dessous :



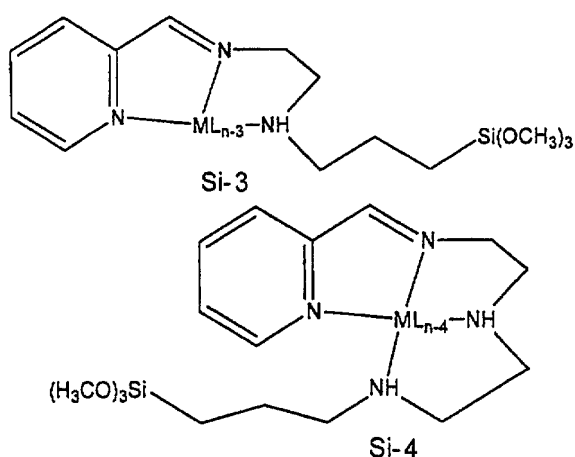
Le procédé conforme à l'invention permet ainsi d'obtenir une chaîne Si-1 greffée sur le support, puis, après addition de 2-pyridinecarboxaldéhyde et agitation à l'aide d'un bain d'ultrasons (sonication), un composé Si-2 constitué par le ligand greffé sur le support activé par un dérivé de la chaîne organique.

Dans le cas d'un dérivé métallique ML_n l'étape finale de métallation peut quant à elle être schématisée comme ci-dessous.



Les composés Si-3 et Si-4 représentés ci-dessous correspondent à d'autres exemples de structures de complexes greffés conformes à l'invention obtenues à partir de chaînes organiques constituées par la N-[3-(triméthoxysilyl)propoyl]éthylènediamine ou le 3-[2-(2-amino)éthyl-amino]propyl-triméthoxysilane.

15



Les différentes étapes du procédé conforme à l'invention seront illustrées plus en détails par les exemples suivants.

Exemple 1 : Activation du support.

Dans un erlenmeyer contenant un litre d'acide sulfurique
5 10 N sont introduits progressivement 50 g (0,238 mole) de persulfate
d'ammonium sous agitation magnétique. Cette solution une fois refroidie à
20°C est versée dans un bécher contenant 250 g de silice. Après homogé-
néisation la silice est laissée tremper une heure. Après filtration sur
büchner, la silice est rincée 5 fois avec 100 ml d'eau et ensuite 5 fois avec
10 100 ml d'eau distillée.

La silice ainsi activée est séchée sous vide à 20°C pendant
30 minutes minimum, puis à 120°C en étuve durant 3 heures minimum.

Exemple 2 : Réaction de greffage : préparation de Si-2.

Dans un bécher, le 3-aminopropyltriméthoxysilane
15 (186,5 µl, 1 mmole) est mis en solution dans un excès d'éthanol (30 ml),
puis 1 g de silice fine activée est introduit directement dans le milieu ré-
actionnel. La solution est laissée au repos à 20°C pendant une heure. Un
équivalent de la 2-pyridine carboxaldéhyde (96,5 µl, 1 mmole) est ensuite
ajouté à la solution et le mélange réactionnel est agité à l'aide d'un bain
20 d'ultrasons pendant 30 minutes.

Enfin, le support est récupéré par filtration sur büchner et
rincé à l'éthanol (3 fois 20 ml) puis à l'éther (3 fois 20 ml). La silice greffée
est laissée sécher sous vide durant 15 minutes à 20°C. Taux de greffage :
0,82 mmole/g.

25 **Exemple 3 : Réaction de greffage : préparation de Si-2.**

Dans un bécher, la 2-pyridine carboxaldéhyde (96,5 µl,
1 mmole) est mise en solution dans l'éthanol (30 ml), puis un équivalent
du 3-amino-5-pyridinetriméthoxysilane (136,5 µl, 1 mmole) est ajouté à la
solution et le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant
30 30 minutes. Le support est ensuite introduit directement dans le milieu
réactionnel. Deux techniques ont alors été employées :

⇒ Soit le mélange est laissé au repos pendant 18 heures à 20°C (méthode
de trempage).

⇒ Soit le mélange est agité à l'aide d'un bain d'ultrasons durant
35 30 minutes à 20°C.

Après greffage, le support est filtré, rincé à l'éthanol (3 fois
20 ml) puis à l'éther (3 fois 20 ml). Il est finalement séché à l'air libre du-
rant 30 minutes. Il est à noter que les billes initialement blanches pren-

ment après le greffage une teinte jaunâtre, caractéristique de l'imine. Taux de greffage : 0,79 mmole/g

Exemple 4 : Réaction de métallation de Si-2.

Dans un tube de Schlenk, à 20°C, le ligand greffé (1 g) est
5 mis en suspension dans l'éthanol désaéré (30 ml), puis CuCl (99 mg,
1 mmole) est introduit sous courant d'argon. Le mélange est maintenu
15 minutes sous agitation magnétique. Après filtration et lavage à l'étha-
nol (3 fois 10 ml), le support est isolé et séché sous vide (2 h 30 min, 20°C)
puis conditionné sous atmosphère inerte. Taux de métallation :
10 0,76 mmole/g

Exemple 5 : Réaction de métallation de Si-2.

Dans un tube de Schlenk, à 20°C, le ligand greffé (0,200 g)
est mis en suspension dans l'éthanol désaéré (10 ml), puis [Cu(CH₃CN)₄]
[PF₆] (0,074 g, 0,2 mmole) est introduit sous courant d'argon. Le mélange
15 est maintenu 15 minutes sous agitation magnétique. Après filtration et
lavage à l'éthanol (3 fois 10 ml), le support est isolé et séché sous vide
(2 h 30 mn, 20°C) puis conditionné sous atmosphère inerte. Taux de mé-
tallation : 0,80 mmole/g

Exemple 6 : Réaction de métallation de Si-2.

Dans un tube de Schlenk, à 20°C, le ligand greffé (0,200 g)
20 est mis en suspension dans un mélange eau/éthanol désaéré (50 :50,
20 ml), puis FeSO₄ (0,056 g, 0.2 mmole) est introduit sous courant d'ar-
gon. Le mélange est maintenu 15 minutes sous agitation magnétique.
Après filtration et lavage à l'éthanol (3 fois 20 ml), le support est isolé et
25 séché sous vide (2 h 30 min, 20°C) puis conditionné sous atmosphère
inerte. Taux de métallation : non déterminé.

Exemple 7 : Réaction de métallation de Si-2.

Dans un tube de Schlenk, à 20°C, le ligand greffé (0,200 g)
est mis en suspension dans l'éthanol désaéré (20 ml), puis AgNO₃ (0,339 g,
30 0,2 mmole) est introduit sous courant d'argon. Le mélange est maintenu
15 minutes sous agitation magnétique. Après filtration et lavage à l'étha-
nol (3 fois 20 ml), le support est isolé et séché sous vide (2 h 30 min, 20°C)
puis conditionné sous atmosphère inerte. Taux de métallation : non dé-
terminé

Exemple 8 : Réaction de greffage : préparation de Si-3.

Dans un Becher, à température ambiante, 1,85 ml de N-(3-
(triméthylsilyl)-propyl)éthylènediamine est mis en solution dans un excès
d' éthanol (environ 150 ml) puis 10 g de silice activée avec le mélange est

laissé au repos une heure. 1 ml de 2-pyridinecarboxaldéhyde est ajouté à la solution et le mélange réactionnel est agité à l'aide d'un bain d'ultrasons pendant 30 minutes. Enfin le support est isolé par filtration sur Büchner et rincé à l'éthanol (3 fois 20 ml), puis à l'éther (3 fois 20 ml). La silice greffée est séchée sous vide durant 15 minutes à 20°C. Taux de greffage : 0,65 mmole/g.

Exemple 9 : Réaction de greffage : préparation de Si-4.

Dans un Becher, à 20°C, 1,85 ml de 3-[2-(2-aminoethylamino)éthylamino]propyltriméthoxysilane, 150 ml d'éthanol et 10 g de silice activée sont successivement introduits. Le mélange est laissé au repos une heure. Ensuite, 1 ml de 2-pyridine-carboxaldéhyde est ajouté à la solution et le mélange réactionnel est agité à l'aide d'un bain d'ultrasons pendant 30 minutes. Enfin le support est récupéré par filtration sur Büchner et rincé à l'éthanol (3 fois 20 ml), puis à l'éther (3 fois 20 ml). La silice greffée est séchée sous vide durant 15 minutes à 20°C. Taux de greffage : 0,60 mmole/g.

Exemple 10 : Réaction de métallation de Si-3.

Dans un tube de Schlenck, à 20°C, le ligand greffé (1 g) est mis en suspension dans l'éthanol désaéré (30 ml), puis CuCl (0,100 g) est introduit sous courant d'argon. Le mélange est maintenu 15 minutes sous agitation magnétique. Après filtration et lavages à l'éthanol (3 fois 10 ml), le support est isolé puis séché sous vide (2 h 30 min, 20°C). Taux de métallation : 0,80 mmole/g.

Exemple 11 : Réaction de métallation de Si-3.

Dans un tube de Schlenck, à 20°C, le ligand greffé (1 g) est mis en suspension dans l'acétone désaéré (10 ml), puis 0,373 g de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ sont introduits sous courant d'argon. Le mélange est maintenu 15 minutes sous agitation magnétique. Après filtration et lavages à l'éthanol (3 fois 10 ml), le support est isolé et séché sous vide (2 h 30 min, 20°C). Taux de métallation : 0,68 mmole/g.

Exemple 12 : Réaction de métallation de Si-4.

Dans un tube de Schlenck, à 20°C, le ligand greffé (1 g) est mis en suspension dans l'éthanol désaéré (30 ml), puis CuCl (0,100 g) est introduit sous courant d'argon. Le mélange est maintenu 15 minutes sous agitation magnétique. Après filtration et lavages à l'éthanol (3 fois 10 ml), le support est isolé et séché sous vide (2 h 30 min, 20°C) puis conditionné sous atmosphère inerte. Taux de métallation : 0,80 mmole/g.

Exemple 13 : Réaction de métallation de Si-4.

Dans un tube de Schlenck, à 20°C, le ligand greffé (1 g) est mis en suspension dans l'acétone désaéré (10 ml), puis 0,373 g de [Cu(CH₃CN)₄] [PF₆] sont introduits sous courant d'argon. Le mélange est
5 maintenu 15 minutes sous agitation magnétique. Après filtration et lavages à l'éthanol (3 fois 10 ml), le support est isolé et séché sous vide (2 h 30 min, 20°C). Taux de métallation : 0,70 mmole/g.

La présente invention concerne également un dispositif détecteur et/ou absorbeur d'oxygène renfermant un composé réactif du type
10 susmentionné.

Un tel dispositif peut avoir diverses configurations sans pour cela sortir du cadre de l'invention et peut à titre d'exemple être constitué par une encre d'imprimerie à laquelle est incorporée le composé réactif ; on peut ainsi obtenir des encres oxychromiques qui changent de
15 couleur au contact de l'oxygène.

De telles encres sont susceptibles de trouver des applications en particulier dans le domaine du marketing ou de la pédagogie.

Ce dispositif peut également prendre la forme d'absorbants et/ou d'indicateurs de la présence d'oxygène dans lesquels le composé réactif peut être collé sur un support par un adhésif, ou une colle à température de fusion contrôlée (hot melt) ou encore dispersé dans un polymère puis extrudé, ou encore intégré dans un sachet, dans des systèmes poreux ou entre des films perméables à l'oxygène de façon à se présenter sous la
20 forme d'une étiquette.

Ce dispositif peut également se présenter sous la forme de feuilles d'emballage qui changent de couleur lorsqu'elles sont mises en contact avec une atmosphère contenant de l'oxygène gazeux.

REVENDEICATIONS

- 1°) Composé réactif détecteur et/ou absorbeur d'oxygène, caractérisé en ce qu'il est constitué par un complexe moléculaire dérivé métallique (1)/ligand (2) changeant de couleur en fonction du degré d'oxydation du métal et relié à la surface d'un support solide (3) par une liaison covalente.
- 2°) Composé réactif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le complexe moléculaire est relié à la surface du support par l'intermédiaire d'un dérivé (4) d'une chaîne organique de liaison renfermant d'une part une première fonction ou fonction de greffage permettant sa fixation sur le support, et d'autre part une seconde fonction ou fonction de coordination adaptée pour réaliser un couplage avec une entité moléculaire de condensation associée pour former le ligand qui permet la complexation du dérivé métallique.
- 3°) Composé réactif selon la revendication 2, caractérisé en ce que le ligand comporte une chaîne hétéroatomique le cas échéant substituée renfermant deux groupes fonctionnels imine conjugués et dans laquelle au moins deux atomes d'azote dont l'un appartient à un noyau pyridine ou analogue sont séparés par deux atomes de carbone.
- 4°) Composé réactif selon la revendication 3, caractérisé en ce que la fonction de coordination de la chaîne organique de liaison est une fonction amine.
- 5°) Composé réactif selon l'une quelconque des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que l'entité moléculaire de condensation est constituée par le 2-pyridine carboxaldéhyde, ou l'acide 2-pyridine carboxylique ou son chlorure.
- 6°) Composé réactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le dérivé métallique est choisi dans le groupe formé par CuCl, [Cu(CH₃CN)₄] [PF₆], AgNO₃, et FeSO₄.

7°) Composé réactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le support est un support polymère organique tel que des billes de polystyrène ou d'un copolymère à base de polystyrène et la fonction de greffage de la chaîne organique de liaison est une fonction alcène.

8°) Composé réactif selon la revendication 7, caractérisé en ce que les billes constitutives du support sont des billes de polystyrène fonctionnel possédant une ou plusieurs fonctions amine primaire et/ou une ou plusieurs fonctions amine secondaire.

9°) Composé réactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le support est un support minéral tel que des billes d'un verre minéral et la fonction de greffage de la chaîne organique de liaison est une fonction trialkoxysilane notamment triméthoxysilane.

10°) Composé réactif selon la revendication 9, caractérisé en ce que la chaîne organique est choisie dans le groupe formé par les 3-amino-propyltriméthoxysilane, N-[3-(triméthoxysilyl)propoyl]éthylènediamine et 3-[2-(2-amino)éthylamino]propyl-triméthoxysilane.

11°) Composé réactif selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que le support est constitué par un oxyde métallique activé tel que TiO_2 , ZrO_2 , ou de préférence SiO_2 ou Al_2O_3 .

12°) Procédé de préparation d'un composé réactif selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 dans lequel le support est un support minéral, caractérisé en ce qu'

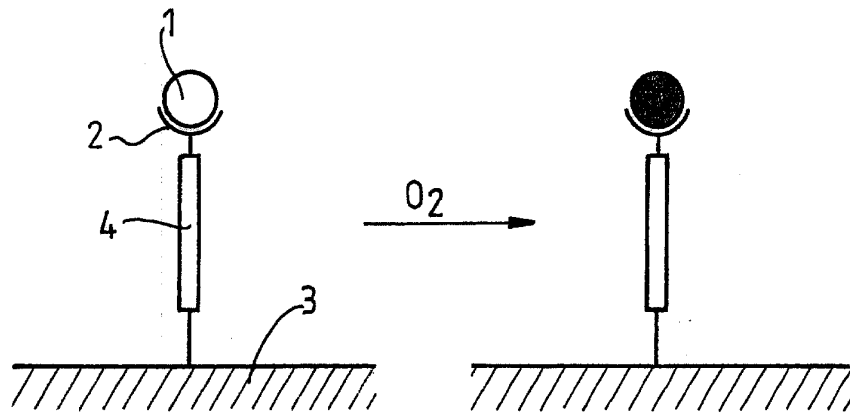
il comporte les étapes suivantes :

- activation du support par trempage dans une solution acide, lavages puis séchage à l'air,
- greffage de la chaîne organique sur le support activé par trempage dans l'éthanol à température ambiante,

- synthèse in situ du ligand par addition de l'entité moléculaire de condensation à la chaîne organique préalablement greffée sur le support activé ou non à température ambiante et en milieu éthanol, et
- coordination du dérivé métallique sur le ligand par trempage dans une solution d'éthanol à température ambiante sous atmosphère inerte.

5
13°) Dispositif détecteur et/ou absorbeur d'oxygène, caractérisé en ce qu'il renferme un composé réactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

10





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 642947
FR 0314868

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2003/099574 A1 (ALVAREZ DANIEL ET AL) 29 mai 2003 (2003-05-29)	1,9,10	G01N31/22
Y	* alinéas [0021] - [0029] * -----	7,8,11	
X	EP 0 283 206 A (HEWLETT PACKARD CO) 21 septembre 1988 (1988-09-21)	1,9,10	G01N
Y	* page 3, ligne 15 - page 4, ligne 17 * * page 5, ligne 14-38 * * figure 1 *	7,8,11	
Y	US 5 030 420 A (BACON JOHN R ET AL) 9 juillet 1991 (1991-07-09) * abrégé * * colonne 4, ligne 32 - colonne 5, ligne 5 * * * colonne 6, ligne 51 - colonne 7, ligne 38 * * colonne 9, ligne 15 - colonne 10, ligne 37 * * colonne 13, ligne 10-20 * * colonne 14, ligne 21-30 *	1,7-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Y	EP 0 313 655 A (TERUMO CORP ; RIKAGAKU KENKYUSHO (JP)) 3 mai 1989 (1989-05-03) * page 2, ligne 25 - page 3, ligne 13 * * page 4, ligne 4-19 * * page 6, ligne 13 - page 8, ligne 6 * * page 10 * * page 14 *	1,7-11	
Y	EP 0 585 212 A (AVL MEDICAL INSTR AG) 2 mars 1994 (1994-03-02) * abrégé * * colonne 1 * * revendication 1 *	1,7-11	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 octobre 2004		Michalitsch, R	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0314868 FA 642947**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 01-10-2004

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2003099574	A1	29-05-2003	EP	1423691 A1	02-06-2004
			WO	03019179 A1	06-03-2003

EP 0283206	A	21-09-1988	EP	0283206 A2	21-09-1988
			JP	1230639 A	14-09-1989
			US	5070158 A	03-12-1991

US 5030420	A	09-07-1991	CA	1261717 A1	26-09-1989
			DE	3346810 A1	26-07-1984
			FR	2538550 A1	29-06-1984
			GB	2132348 A ,B	04-07-1984
			JP	1933506 C	26-05-1995
			JP	6043963 B	08-06-1994

EP 0313655	A	03-05-1989	JP	1850613 C	21-06-1994
			JP	5060542 B	02-09-1993
			JP	63012942 A	20-01-1988
			DE	3751190 D1	27-04-1995
			DE	3751190 T2	27-07-1995
			DK	114488 A	03-05-1988
			EP	0313655 A1	03-05-1989
			KR	9005476 B1	30-07-1990
			AU	609726 B2	09-05-1991
			AU	7648387 A	29-01-1988
			CA	1314463 C	16-03-1993
			ES	2007362 A6	16-06-1989
			WO	8800339 A1	14-01-1988
			US	5128102 A	07-07-1992
US	5196347 A	23-03-1993			

EP 0585212	A	02-03-1994	AT	152292 A	15-08-1995
			AT	157770 T	15-09-1997
			DE	59307245 D1	09-10-1997
			EP	0585212 A2	02-03-1994
			JP	2096928 C	02-10-1996
			JP	6213816 A	05-08-1994
			JP	7111401 B	29-11-1995
			US	6139798 A	31-10-2000
