

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 20.03.18.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 27.09.19 Bulletin 19/39.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sment public — FR.

⑦② Inventeur(s) : AUGER AURELIEN.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sment public.

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX Société à responsabilité
limitée.

⑤④ PARTICULES INORGANIQUES GREFFEES PAR DES COMPOSES ORGANIQUES SPECIFIQUES
PRESENTANT DES PROPRIETES DE PROTECTION CONTRE LES RAYONS UV.

⑤⑦ L'invention a trait à des particules inorganiques liées
de manière covalente à au moins un composé organique
comprenant un groupe imine et un groupe hydroxyle, ledit
groupe imine et ledit groupe hydroxyle étant situés sur deux
atomes de carbone adjacents.



PARTICULES INORGANIQUES GRÉFFÉES PAR DES COMPOSÉS ORGANIQUES SPÉCIFIQUES PRÉSENTANT DES PROPRIÉTÉS DE PROTECTION CONTRE LES RAYONS UV

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à des particules inorganiques, plus spécifiquement de silice, greffées par des composés organiques présentant des propriétés de protection contre les rayons UV, une bonne résistance vis-à-vis de ces rayons ainsi qu'une bonne aptitude à former des dispersions dans un milieu aqueux.

10 La présente invention se rapporte également à un procédé de préparation de celles-ci ainsi qu'à leur utilisation comme additifs anti-UV et/ou comme marqueurs fluorescents.

Les rayons UV au-delà d'une certaine dose peuvent occasionner une détérioration de certains produits organiques, tels que les matériaux plastiques et
15 peuvent avoir également une action nocive vis-à-vis de l'organisme humain.

C'est la raison pour laquelle, depuis de nombreuses années, des recherches portent sur le développement d'additifs de protection vis-à-vis des rayons UV (communément désignés sous la dénomination d'additifs anti-UV) destinés à être ajoutés dans les produits organiques sensibles à ces rayons ou dans des compositions
20 cosmétiques destinées à être appliquées sur la peau pour la garantie d'intégrité de l'organisme humain.

Les additifs anti-UV peuvent se présenter sous formes de matériaux inorganiques, et plus spécifiquement, de particules inorganiques du type oxyde, tels que TiO_2 , CeO_2 ou ZnO , ces particules inorganiques en tant que telles présentant un indice de
25 réfraction élevé et conférant un caractère opaque aux matériaux dans lesquels elles sont intégrées.

Ces additifs peuvent se présenter également sous forme de matériaux organiques, tels que des dérivés benzotriazoles ou des dérivés pyréniques, avec la difficulté de pouvoir fixer à long terme ces additifs dans des matériaux destinés à être

exposés à un rayonnement UV en raison du risque d'élution de ces additifs ou voire en raison de questions de compatibilité chimique avec les matériaux concernés, notamment lorsque ces derniers sont de nature inorganique, tel que cela peut être le cas pour des applications optiques, biomédicales ou liées à la nanotechnologie.

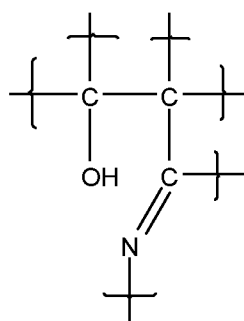
5 Pour pallier ces inconvénients, certains auteurs se sont orientés vers le développement de matériaux hybrides inorganiques-organiques, comme dans *Journal of the Ceramic Society of Japan* 123 [9] 785-792, 2015 qui décrit des particules de silice encapsulant des composés de la famille des colorants comportant un groupe dansyle ou des particules de silice liées de manière covalente à de tels composés.

10 Dans cette voie de recherche, les auteurs de la présente invention ont décidé de mettre au point de nouveaux matériaux hydrides inorganiques-organiques qui puissent constituer des additifs de protection vis-à-vis des rayons UV efficaces et qui puissent également induire une stabilité des compositions dans lesquelles ils sont incorporés (en particulier, des compositions présentant une sensibilité aux rayons UV).

15 **EXPOSÉ DE L'INVENTION**

Ainsi, l'invention a trait à des particules inorganiques liées de manière covalente à au moins un composé organique comprenant un groupe imine et un groupe hydroxyle, ledit groupe imine et ledit groupe hydroxyle étant situés sur deux atomes de carbone adjacents.

20 Comme mentionné ci-dessus, le groupe imine et le groupe hydroxyle sont situés respectivement sur deux atomes de carbone adjacents appartenant au composé organique, le groupe imine étant lié, de préférence, à l'un des deux atomes de carbone *via* son atome de carbone, cette position du groupe imine et du groupe hydroxyle pouvant être représentée par la formule simplifiée suivante :



cette formule simplifiée n'illustrant uniquement que les deux atomes de carbone adjacents liés respectivement à un groupe hydroxyle et un groupe imine, les liaisons entrecoupées par une accolade indiquant juste le nombre de liaisons nécessaires pour compléter la valence des atomes concernés.

Les auteurs de la présente invention ont pu mettre en évidence que les particules ainsi fonctionnalisées sont stables vis-à-vis des rayons UV, cette stabilité pouvant s'expliquer, sans être lié par la théorie, par la formation d'un pont hydrogène entre le doublet de l'azote du groupe imine et l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle.

En particulier, les particules inorganiques sont des particules d'oxyde d'un élément M, M étant un élément métallique ou un élément métalloïde.

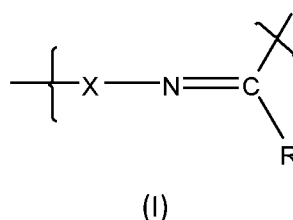
Plus spécifiquement, l'élément métallique M peut être un métal de transition, tels que le titane et l'élément métalloïde peut être choisi parmi Si, Se ou Te.

Avantageusement, les particules inorganiques de l'invention sont des particules de silice liées de manière covalente à au moins un composé organique comprenant un groupe imine et un groupe hydroxyle, ledit groupe imine et ledit groupe hydroxyle étant situés sur deux atomes de carbone adjacents du composé organique.

Le ou les composés organiques peuvent être liés aux particules inorganiques directement *via* le groupe imine, ce qui signifie en d'autres termes que le groupe imine de chaque composé est directement lié avantageusement, via son atome d'azote, à un atome constitutif d'une particule (plus spécifiquement, un atome de silicium lorsque les particules inorganiques sont des particules de silice) (cette situation correspond à celle illustrée ci-dessous par les formules où X est une liaison simple) ou peuvent être liés aux particules *via* un groupe espaceur organique formant pont entre un atome constitutif des particules et, de préférence, l'atome d'azote du groupe imine. En

d'autres termes, ceci signifie que le groupe espaceur organique est lié, de manière covalente, par une de ses extrémités à un atome constitutif d'une particule (par exemple, un atome de silicium lorsque la particule est en silice) et, par une autre de ses extrémités, est lié de manière covalente, de préférence, à un atome d'azote du groupe imine.

5 Pour les deux alternatives mentionnées ci-dessus, une telle liaison entre une particule inorganique et un composé organique tel que défini ci-dessus peut être représentée schématiquement par la formule (I) suivante :



10 dans laquelle X correspond à une liaison simple ou à un groupe espaceur organique, R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, l'accolade au niveau de X indiquant que le groupe X est directement lié à un atome constitutif d'une particule et l'accolade au niveau de l'atome de carbone indiquant que celui-ci est lié à un atome de carbone du composé organique, lequel composé organique comprenant également,
15 conformément à l'invention, un groupe hydroxyle situé sur l'atome de carbone adjacent à l'atome de carbone porteur du groupe imine.

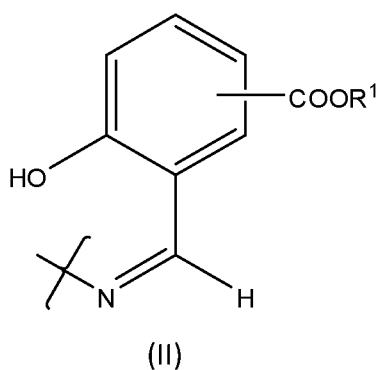
Lorsqu'il est présent, le groupe espaceur organique peut être un groupe hydrocarboné comprenant, par exemple, de 1 à 10 atomes de carbone, et comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et comprenant éventuellement un ou
20 plusieurs groupes aromatiques.

Plus spécifiquement, le groupe espaceur organique peut être un groupe alkylène, c'est-à-dire un groupe de formule $-(\text{CH}_2)_n-$ avec un n correspondant au nombre de répétition du motif pris entre parenthèses (par exemple, n pouvant aller de 1 à 10), un exemple spécifique de ce type de groupe étant un groupe de formule $-(\text{CH}_2)_3-$ ou
25 $-(\text{CH}_2)_4-$.

Le groupe espaceur organique peut être également un groupe hydrocarboné comprenant un ou plusieurs hétéroatomes, par exemple, choisis parmi O, N et des combinaisons de ceux-ci et comprenant éventuellement un ou plusieurs groupes

aromatiques, tels qu'un groupe phénylène. Plus spécifiquement, le groupe espaceur organique peut être un groupe hydrocarboné comprenant un ou plusieurs groupes amines et/ou un ou plusieurs groupes amides et comprenant éventuellement un ou plusieurs groupes aromatiques, tel qu'un groupe phénylène, des exemples spécifiques de ce type de groupes étant des groupes de formules $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-$; $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-$; $-(CH_2)_3-NH-CO-$; $-(CH_2)_2-Ph-CH_2-NH-(CH_2)_2-$ (Ph correspondant à un groupe phénylène avec $-(CH_2)_2-$ et $-CH_2-NH-(CH_2)_2-$ étant, par exemple, en position *para* l'un de l'autre sur le groupe phénylène).

Le groupe imine et le groupe hydroxyle peuvent être, avantageusement, situés sur deux atomes de carbone adjacents appartenant à un groupe aromatique, par exemple, un groupe phényle, ce qui revient à dire que le groupe imine et le groupe hydroxyle sont situés en position *ortho* l'un de l'autre sur le groupe phényle. De manière plus précise, le groupe imine et le groupe hydroxyle peuvent être situés sur deux atomes de carbone adjacents appartenant à un groupe ester d'acide benzoïque (ce qui suppose que le groupe imine et le groupe hydroxyle soient situés en position *ortho* l'un de l'autre sur le cycle phényle du groupe ester d'acide benzoïque), cette alternative pouvant être représentée par la formule (II) suivante :

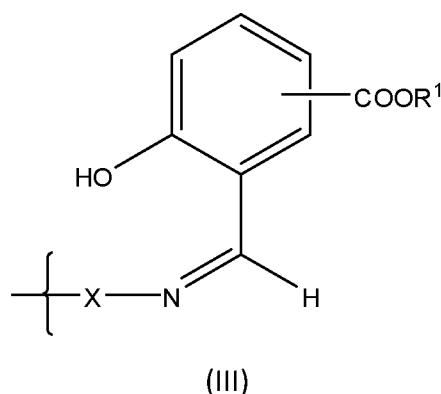


dans laquelle R^1 représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple, un groupe éthyle, l'accolade indiquant que l'atome d'azote est lié directement à un atome constitutif de la particule (par exemple, un atome de silicium) ou *via* un groupe espaceur organique.

La combinaison d'un groupe aromatique et d'un groupe imine et d'un groupe hydroxyle situés en position *ortho* sur ce groupe aromatique contribue à augmenter la conjugaison du système des électrons π et ainsi la fenêtre d'absorption optique de ces particules et couvrant plus intensément la région des rayons UV.

5 Le groupe $-\text{COOR}^1$ peut occuper l'un quelconque des atomes de carbone non substitués du groupe phényle et, plus particulièrement, peut être positionné en position *para* par rapport au groupe hydroxyle.

A titre d'exemples, les particules de l'invention peuvent être des particules inorganiques, telles que des particules de silice, liées de manière covalente à au moins un composé organique répondant à la formule (III) suivante :

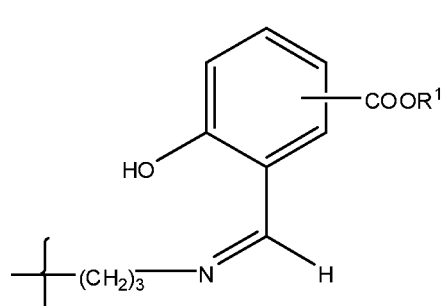


avec X correspondant à une liaison simple ou à un groupe espaceur organique, tel qu'un groupe hydrocarboné comprenant, par exemple, de 1 à 10 atomes de carbone, et comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et comprenant éventuellement un ou plusieurs groupes aromatiques, plus spécifiquement, un groupe alkylène, c'est-à-dire un groupe de formule $-(\text{CH}_2)_n-$ avec un n correspondant au nombre de répétition du motif pris entre parenthèses (par exemple, n pouvant aller de 1 à 10) ou un groupe hydrocarboné comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et des combinaisons de ceux-ci et comprenant éventuellement un ou plusieurs groupes aromatiques, R^1 est tel que défini ci-dessus et l'accolade indiquant l'endroit par lequel le composé organique est lié à une particule.

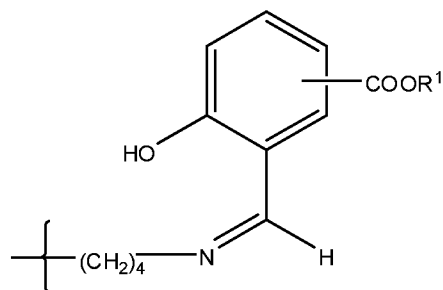
A titre d'exemples, X peut répondre à l'une des formules suivantes :

25 $-(\text{CH}_2)_3-$; $-(\text{CH}_2)_4-$; $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-$; $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-$; $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CO}-$ ou $-(\text{CH}_2)_2-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-$ (Ph correspondant à un groupe phénylène avec $-(\text{CH}_2)_2-$ et

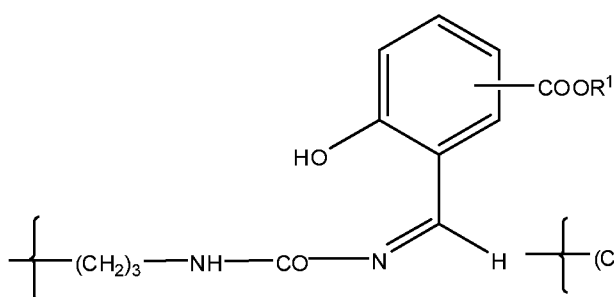
$-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-$ étant, par exemple, en position *para* l'un de l'autre sur le groupe phénylène) les composés organiques correspondant répondant ainsi à l'une des formules suivantes :



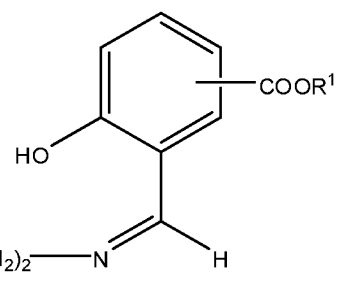
(IV)



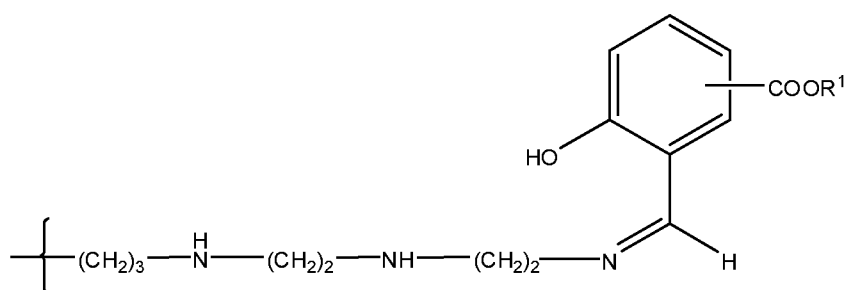
(V)



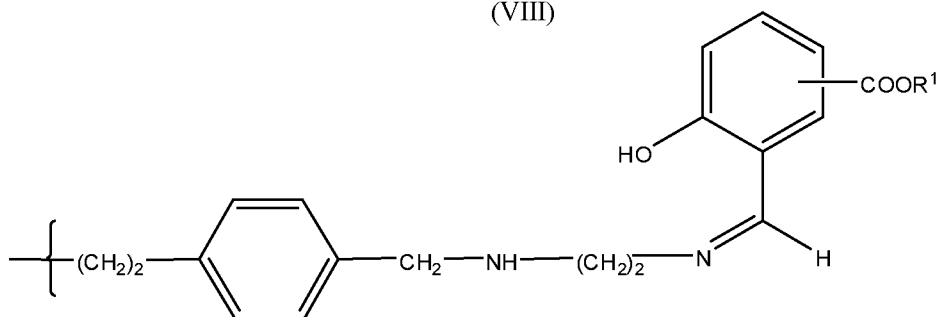
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)

l'accolade indiquant l'endroit par lequel le composé organique concerné est lié à une particule et R^1 étant tel que défini ci-dessus.

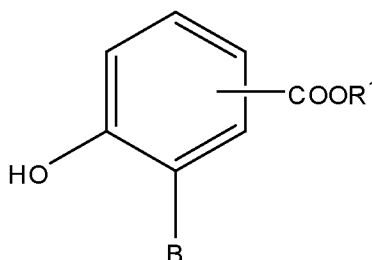
Pour chacune des formules suivantes, le groupe $-COOR^1$ peut être situé en position *para* par rapport au groupe hydroxyle.

5 La présente invention a trait également à un procédé de préparation de particules inorganiques conformes à l'invention comprenant une étape de réaction entre des particules inorganiques liées à au moins un groupe organique fonctionnel A et au moins un composé organique comprenant au moins un groupe organique fonctionnel B et un groupe hydroxyle, ledit groupe organique fonctionnel B et ledit groupe hydroxyle
10 étant situés sur deux atomes de carbone adjacents, lesdits groupes organiques fonctionnels A et B réagissant ensemble pour former un groupe imine.

Ledit groupe fonctionnel A peut être lié directement, de manière covalente, à un atome constitutif d'une particule (plus spécifiquement, un atome de silicium lorsque les particules inorganiques sont des particules de silice) ou peut être lié à
15 la particule concernée *via* un groupe espaceur organique formant pont entre un atome constitutif de la particule et un atome du groupe fonctionnel A. En d'autres termes, ceci signifie que le groupe espaceur organique est lié, de manière covalente, par une de ses extrémités à un atome constitutif d'une particule (par exemple, un atome de silicium lorsque la particule est en silice) et, par une autre de ses extrémités, est lié de manière
20 covalente à un atome du groupe fonctionnel A. Le cas échéant, le groupe espaceur organique peut répondre aux mêmes spécificités que celles énoncées dans la description relative aux particules en tant que telles.

Le groupe fonctionnel B et le groupe hydroxyle peuvent être situés sur deux atomes de carbone adjacents appartenant à un groupe aromatique, par exemple, un
25 groupe phényle, ce qui signifie, en d'autres termes, que le groupe fonctionnel B et le groupe hydroxyle sont situés en position *ortho* l'un de l'autre. De manière plus précise, le groupe fonctionnel B et le groupe hydroxyle peuvent être situés sur deux atomes de carbone adjacents appartenant à un groupe ester d'acide benzoïque (ce qui suppose que le groupe fonctionnel B et le groupe hydroxyle soient situés en position *ortho* l'un de

l'autre sur le cycle phényle du groupe ester d'acide benzoïque), un composé organique répondant à ces spécificités pouvant répondre à la formule (VIII) suivante :



(X)

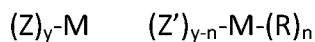
5 dans laquelle R^1 représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple, un groupe éthyle.

Le groupe $-\text{COOR}^1$ peut occuper l'un des atomes de carbone non substitués du groupe phényle et, plus particulièrement, peut être situé en position *para* par rapport au groupe hydroxyle.

10 Le groupe fonctionnel A peut être un groupe amine, tandis que le groupe B peut être un groupe carbonyle (à savoir, soit un groupe aldéhyde, soit un groupe cétone) ou vice versa.

Dans le cadre du procédé de l'invention, les particules inorganiques liées à au moins un groupe organique fonctionnel A peuvent être préparées préalablement par
15 une technique sol-gel, cette étape de préparation pouvant comprendre les opérations suivantes :

-une opération de mise en contact d'au moins deux précurseurs des particules inorganiques répondant aux formules suivantes :



(XI)

(XII)

20

dans lesquelles :

*M est un élément métallique ou un élément métalloïde ;

*Z et Z' sont des groupes chimiques hydrolysables, identiques ou différents ;

*R est un groupe de formule $-X-A$ avec X étant une liaison simple ou un groupe espaceur organique (par exemple, du type de ceux définis déjà ci-dessus) et A est tel que défini ci-dessus ;

*y correspond à la valence de l'élément M ; et

5 *n est un entier allant de 1 à (y-1) ;

-une opération d'hydrolyse-condensation desdits précurseurs, moyennant quoi l'on obtient des particules inorganiques résultant de l'hydrolyse-condensation desdits précurseurs.

10 L'opération de mise en contact peut consister à mettre en contact les précurseurs dans un milieu organique comprenant un solvant polaire aprotique (par exemple, un solvant de la famille des éthers, comme le tétrahydrofurane) et un solvant polaire protique (par exemple, un solvant de la famille des alcools, comme l'éthanol).

Les groupes Z et Z' hydrolysables doivent être, avantageusement, un bon groupe partant lors de l'opération d'hydrolyse-condensation mentionnée ci-dessus.

15 Ces groupes Z et Z' peuvent être, par exemple, un atome d'halogène, un groupe acrylate, un groupe acétonate, un groupe alcoolate de formule $-OR'$, un groupe amine secondaire ou tertiaire, dans laquelle R' représente un groupe alkyle comprenant, par exemple, de 1 à 10 atomes de carbone, en particulier, un groupe méthyle ou éthyle.

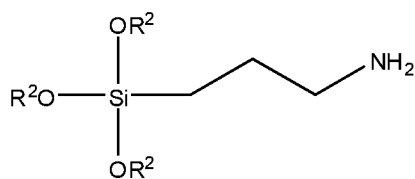
20 De préférence, Z et Z' représentent un groupe $-OR'$ tel que défini ci-dessus, ou un atome d'halogène.

25 L'opération d'hydrolyse-condensation peut consister à mettre en contact le mélange issu de l'opération précédente avec un milieu basique comprenant de l'eau (éventuellement en association avec des solvants organiques similaires à ceux de l'opération précédente), cette opération pouvant être réalisée sous agitation et à température ambiante (c'est-à-dire sans apport thermique autre que celui de l'air environnant).

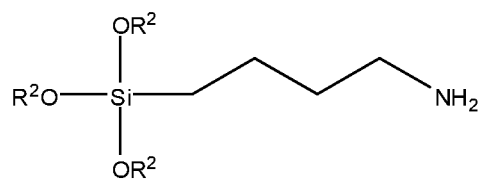
Une fois les particules obtenues à l'issue de l'opération d'hydrolyse-condensation, celles-ci peuvent être soumises à une opération d'isolement, par exemple, par centrifugation.

Lorsque les particules inorganiques sont des particules de silice, les précurseurs utilisés sont des précurseurs silanes et, plus particulièrement, pour le précurseur de formule générale $(Z)_y-M$, il peut s'agir d'un précurseur silane alcoxylé (par exemple, le tétraéthoxysilane (TEOS)) et pour le précurseur de formule générale $(Z')_{y-n}-M-(R)_n$, il peut s'agir d'un précurseur silane de formule $(Z')_3Si(R)$ avec, de préférence, Z' représentant un groupe $-OR'$ tel que défini ci-dessus (par exemple, un groupe méthoxy ou éthoxy) et R représentant un groupe $-X-A$, avec, de préférence, X étant un groupe espaceur organique qui peut être un groupe alkylène ou un groupe hydrocarboné comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et des combinaisons de ceux-ci et comprenant éventuellement un ou plusieurs groupes aromatiques. Dans ce dernier cas, le groupe espaceur organique peut être un groupe hydrocarboné comprenant un ou plusieurs groupes amines et/ou un ou plusieurs groupes amides et comprenant éventuellement un ou plusieurs groupes aromatiques. De préférence, A est un groupe amine.

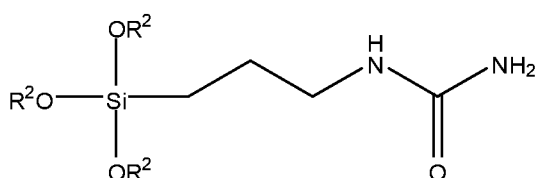
Des exemples de précurseurs silanes de ce type sont ceux répondant aux formules suivantes :



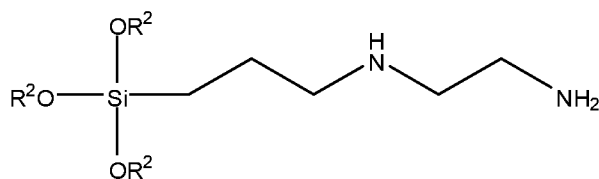
(XIII)



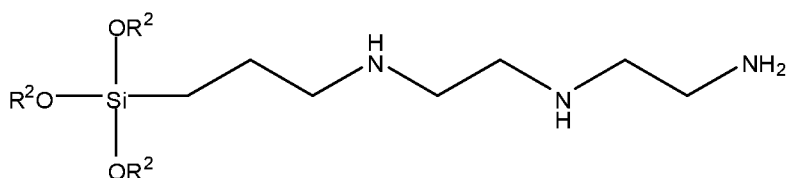
(XIV)



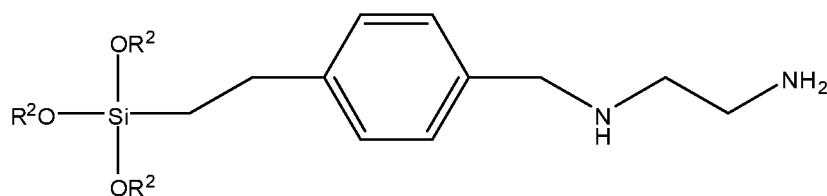
(XV)



(XVI)



(XVII)



(XVIII)

dans lesquelles les R² représentent un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

5

Les particules de l'invention présentent, en particulier, une bonne stabilité vis-à-vis des rayons UV et peuvent ainsi être utilisées comme additifs anti-UV, dans des compositions destinées à être en contact avec des rayons UV, telles que des compositions cosmétiques (par exemple, des crèmes solaires), des compositions comprenant au moins un colorant (telles que des peintures destinées, par exemple, à être appliquées sur des parois extérieures, des tissus colorés pour préserver la perte de couleurs de ces derniers, suite à une exposition prolongée au soleil).

10

Les particules de l'invention utilisées comme additifs anti-UV seront utilisées dans des quantités efficaces pour assurer leur fonction, ces quantités étant variables en fonction de la composition, dans laquelle elles sont utilisées. A titre d'exemple, les particules peuvent être utilisées en une quantité pouvant aller jusqu'à 30% massique en fonction de la masse totale de la composition, plus spécifiquement de 1 à 25% massique, de préférence de 1 à 10% massique et de préférence encore de 1 à 5% massique par rapport à la masse totale de la composition, dans laquelle les particules sont incorporées.

En outre, les particules de l'invention, notamment lorsque le groupe imine et le groupe hydroxyle sont positionnés sur un groupe aromatique, peuvent présenter des propriétés de fluorescence et peuvent ainsi être utilisés également comme marqueurs fluorescents.

L'invention va être à présent décrite, par rapport aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

Les figures 1 à 4 représentent des spectres d'absorption relatifs à l'exemple 1 ci-dessous et, plus respectivement :

-pour la figure 1, le spectre d'absorption illustrant la courbe des particules avant l'opération de fonctionnalisation par du 3-formyl-4-hydroxybenzoate d'éthyle (courbe a) et la courbe des Particules 1 (courbe b) ;

-pour la figure 2, le spectre d'absorption illustrant la courbe des particules avant fonctionnalisation par du 3-formyl-4-hydroxybenzoate d'éthyle (courbe a) et la courbe des Particules 2 (courbe b) ;

-pour la figure 3, le spectre d'absorption illustrant la courbe des particules avant fonctionnalisation par du 3-formyl-4-hydroxybenzoate d'éthyle (courbe a) et la courbe des Particules 3 (courbe b);

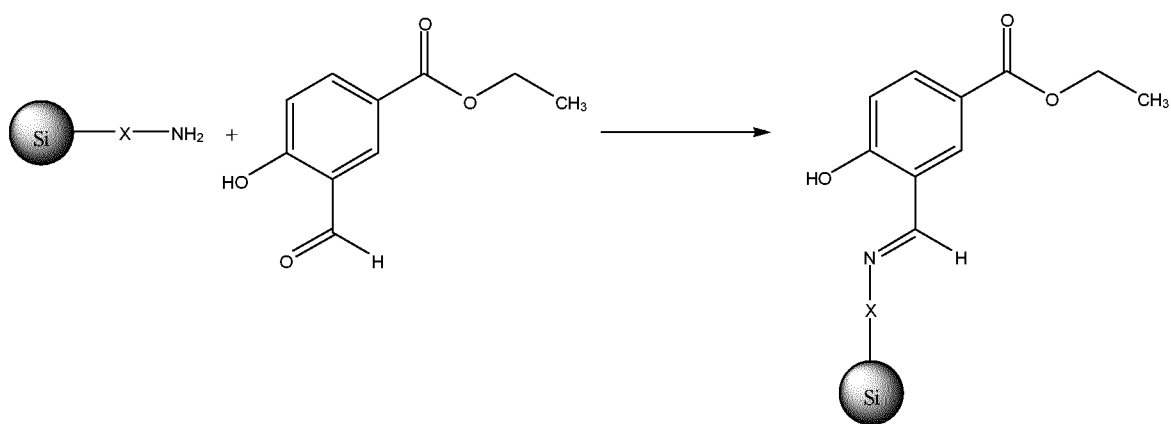
-pour la figure 4, le spectre d'absorption illustrant la courbe des particules avant fonctionnalisation par du 3-formyl-4-hydroxybenzoate d'éthyle (courbe a) et la courbe des Particules 4 (courbe b).

La figure 5 illustre un spectre d'absorption relatif à l'exemple 2 ci-dessous avec une première courbe (dite courbe a) pour la lame de verre recouverte, avant irradiation, et la seconde courbe (dite courbe b) pour la lame de verre recouverte, après irradiation.

5 EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la préparation de différents types de particules de silice conformes à l'invention selon le schéma réactionnel suivant:

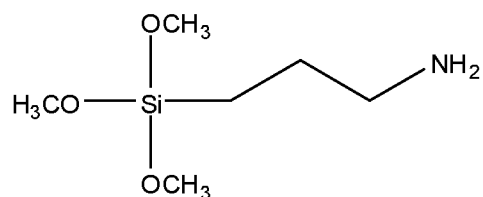


- avec X représentant le groupe espaceur $-(CH_2)_3-$ (pour le premier type de particules, dites "Particules 1"), $-(CH_2)_3-NH-CO-$ (pour le deuxième type de particules, dites "Particules 2"), $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-$ (pour le troisième type de particules, dites "Particules 3") et $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-$ (pour le quatrième type de particules, dites "Particules 4").

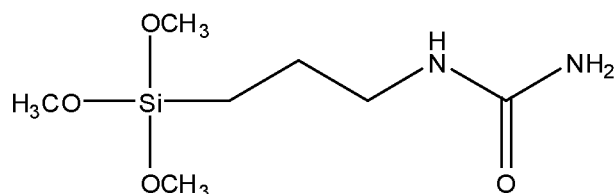
Il s'entend que, pour des questions de simplification de représentation, un seul composé organique a été représenté lié à une particule de silicium. Toutefois, eu égard au procédé mis en jeu, il est clair que chaque particule de silicium sera liée à plusieurs composés organiques de formules représentées sur le schéma réactionnel ci-dessus.

Le protocole qui suit est commun à la préparation des quatre types de particules mentionnés ci-dessus, si ce n'est dans la nature du précurseur silane mentionné dans le protocole ci-dessus, lequel précurseur silane répond respectivement aux formules suivantes:

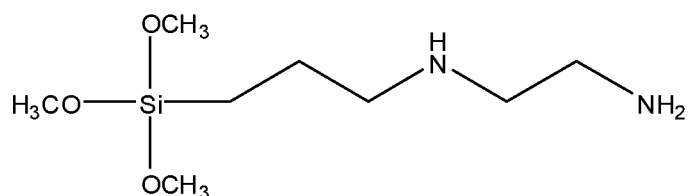
-pour la préparation des Particules 1:



-pour la préparation des Particules 2:

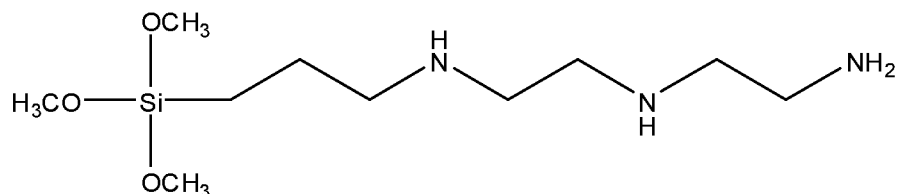


-pour la préparation des Particules 3:



5

-pour la préparation des Particules 4:



Le protocole de préparation des quatre types de particules mentionnés ci-dessus est le suivant.

10 Une première solution A est préparée par mise en contact d'eau (200 mL), d'éthanol (500 mL), de tétrahydrofurane (600 mL) et d'ammoniaque (100 mL). Cette mise en contact est suivie d'une agitation à température ambiante pendant 15 minutes afin de garantir l'homogénéité de la solution.

15 En parallèle, une seconde solution B est préparée par mise en contact de tétrahydrofurane (125 mL), de tétraorthosilicate (TEOS, 20 mL), d'éthanol (75 mL) et du précurseur silane approprié (dont les formules sont explicitées ci-dessus, 30 mL) suivie d'une agitation à température ambiante pendant 15 minutes afin de garantir l'homogénéité de la solution.

Ensuite, la première solution A est ajoutée à la seconde solution B sous agitation vive à température ambiante. Le mélange résultant est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 48 heures.

5 A l'issue de ces 48 heures, le mélange est centrifugé trois fois à 5000 tours/minutes pendant 10 minutes et rincé à l'éthanol trois fois.

Les particules obtenues (1 g) sont alors dispersées dans de l'éthanol (20 mL) puis une solution de 3-formyl-4-hydroxybenzoate d'éthyle (50 mg dissous dans 1 mL d'éthanol) est additionnée à la dispersion de particules, afin de fonctionnaliser les particules par le 3-formyl-4-hydroxybenzoate d'éthyle dont le groupe formyle réagit avec
10 le groupe NH_2 pour former un groupe imine. La couleur du milieu change immédiatement, les particules passant d'une couleur blanche à une couleur jaune intense. Les particules ont également été observées sous irradiation à la lampe UV (365 nm) révélant un changement chromatique de l'émission.

Les différents types de particules obtenus sont caractérisés par
15 microscopie à balayage électronique et des spectres d'absorption sont illustrés respectivement aux figures 1 à 4 avec:

-pour la figure 1, le spectre d'absorption illustrant la courbe des particules avant l'opération de fonctionnalisation par du 3-formyl-4-hydroxybenzoate d'éthyle (courbe a) et la courbe des Particules 1 (courbe b) ;

20 -pour la figure 2, le spectre d'absorption illustrant la courbe des particules avant fonctionnalisation par du 3-formyl-4-hydroxybenzoate d'éthyle (courbe a) et la courbe des Particules 2 (courbe b) ;

-pour la figure 3, le spectre d'absorption illustrant la courbe des particules avant fonctionnalisation par du 3-formyl-4-hydroxybenzoate d'éthyle (courbe
25 a) et la courbe des Particules 3 (courbe b);

-pour la figure 4, le spectre d'absorption illustrant la courbe des particules avant fonctionnalisation par du 3-formyl-4-hydroxybenzoate d'éthyle (courbe a) et la courbe des Particules 4 (courbe b).

Pour les quatre types de particules, il y a augmentation après
30 fonctionnalisation par du 3-formyl-4-hydroxybenzoate d'éthyle du pic d'absorption situé

vers 280 nm correspondant à la longueur d'ondes des rayons UV-C et pour les particules 2 à 4, l'apparition d'un pic d'absorption vers 380 nm correspondant à la longueur d'ondes des rayons UV-A.

Par ailleurs, les quatre types de particules ont été soumises à un test de fluorescence consistant à les soumettre à une irradiation de 365 nm, qui a permis de constater que les particules émettent une lumière de fluorescence de couleur bleu cyan.

Les particules de l'invention, outre des propriétés d'absorption des rayons UV, présentent ainsi également des propriétés de fluorescence.

10 EXEMPLE 2

Cet exemple illustre l'efficacité des particules conformes à l'invention en tant qu'additif anti-UV dans une composition colorée.

Pour ce faire, une solution est préparée par mise en contact d'alcool polyvinylique (PVA) (1 g à 2% massique) et de Particules 3 (0,01 g). Après agitation au bain ultrasonique pendant 15 minutes, on dépose cette solution sur une lame de verre puis la lame de verre ainsi recouverte est séchée à température ambiante puis, après séchage, est soumise à un test de vieillissement dans une enceinte Suntest de la société ATLAS, dont les conditions de vieillissement sont les suivantes : irradiance à 765 W/m^2 ; lampe à arc xénon équipée d'un filtre dit « verre à vitre » coupant les UV en dessous de 310 nm ; spectre d'insolation de 300 à 800 nm ; une température de 55°C ; la durée d'exposition : 96 h pendant 4 jours (ce qui est l'équivalent de plus d'un mois d'exposition naturelle). A l'issue de ce test de vieillissement, il apparaît que l'échantillon n'a pas subi de vieillissement (4% en 4 jours), ce qui démontre efficacement la capacité des particules à tenir contre le vieillissement imposé par le soleil.

Un spectre d'absorption est illustré sur la figure 5 avec une première courbe (dite courbe a) pour la lame de verre recouverte, avant irradiation, et la seconde courbe (dite courbe b) pour la lame de verre recouverte, après irradiation. Les courbes se superposent, ce qui atteste de l'efficacité des particules de l'invention comme additif anti-UV.

REVENDICATIONS

1. Particules inorganiques liées de manière covalente à au moins un composé organique comprenant un groupe imine et un groupe hydroxyle, ledit groupe
5 imine et ledit groupe hydroxyle étant situés sur deux atomes de carbone adjacents.

2. Particules inorganiques selon la revendication 1, qui sont des particules d'oxyde d'un élément M, M étant un élément métallique ou un élément métalloïde.

10

3. Particules inorganiques selon la revendication 1 ou 2, pour lesquelles l'élément métallique est un métal de transition et l'élément métalloïde est choisi parmi Si, Se ou Te.

15

4. Particules inorganiques selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui sont des particules de silice.

5. Particules inorganiques selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour lesquelles le ou les composés organiques sont liés directement *via* le
20 groupe imine ou *via* un groupe espaceur organique formant pont entre un atome constitutif des particules et l'atome d'azote du groupe imine.

6. Particules inorganiques selon la revendication 5, pour lesquelles le groupe espaceur organique est un groupe hydrocarboné comprenant éventuellement un
25 ou plusieurs hétéroatomes et comprenant éventuellement un ou plusieurs groupes aromatiques.

7. Particules inorganiques selon la revendication 5 ou 6, pour lesquelles le groupe espaceur organique est un groupe alkylène.

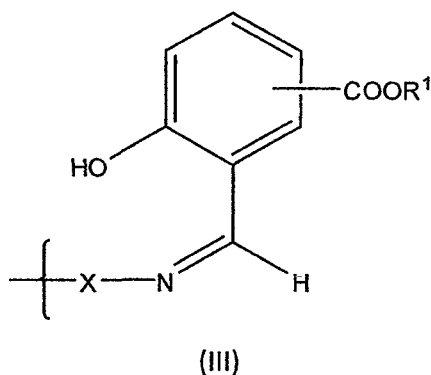
30

8. Particules inorganiques selon la revendication 5 ou 6, pour lesquelles le groupe espaceur organique est un groupe hydrocarboné comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et des combinaisons de ceux-ci et comprenant éventuellement un ou plusieurs groupes aromatiques.

9. Particules inorganiques selon la revendication 8, pour lesquelles le groupe espaceur organique est un groupe hydrocarboné comprenant un ou plusieurs groupes amines et/ou un ou plusieurs groupes amides et comprenant éventuellement un ou plusieurs groupes aromatiques.

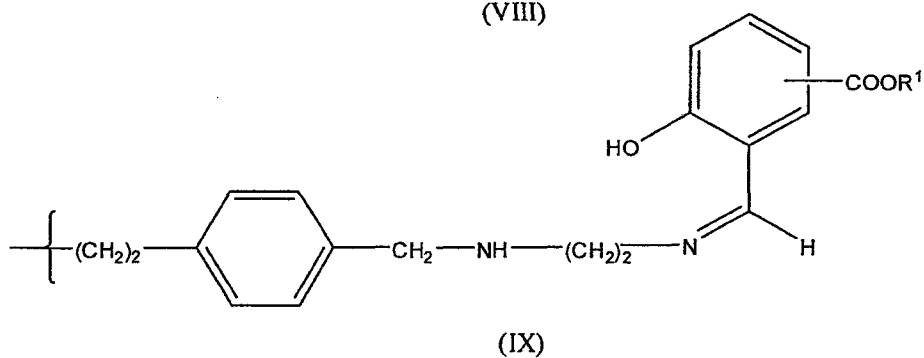
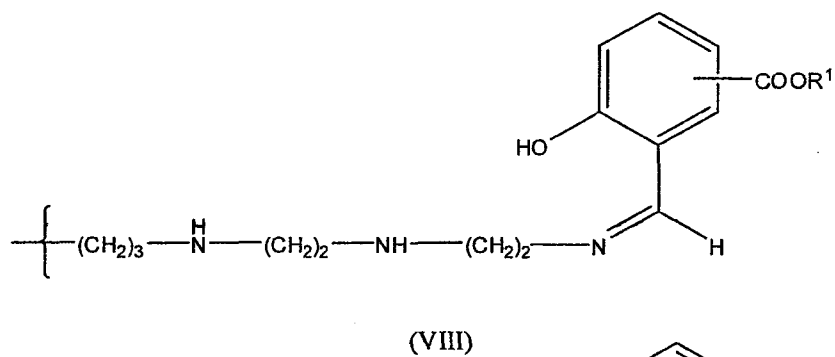
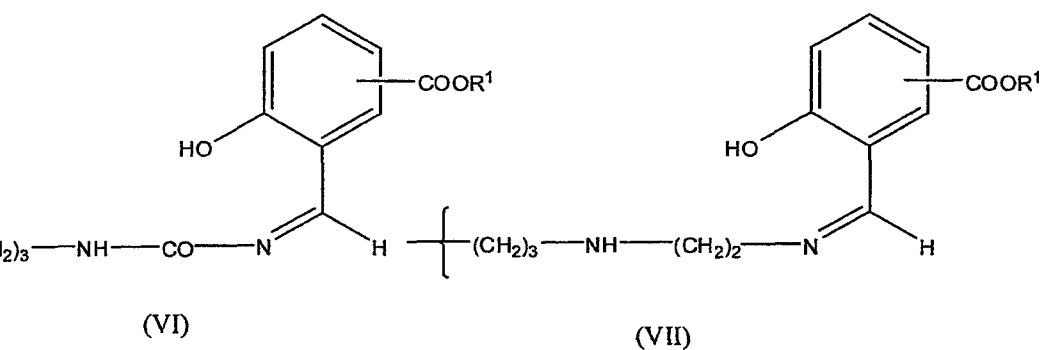
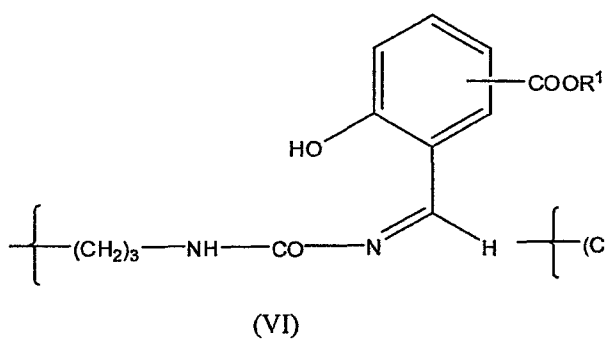
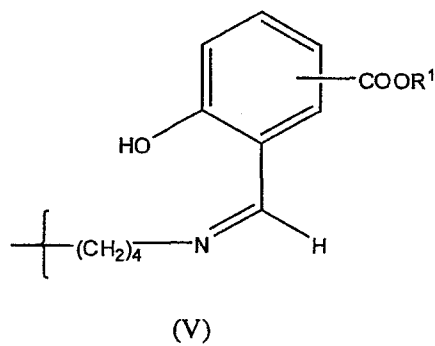
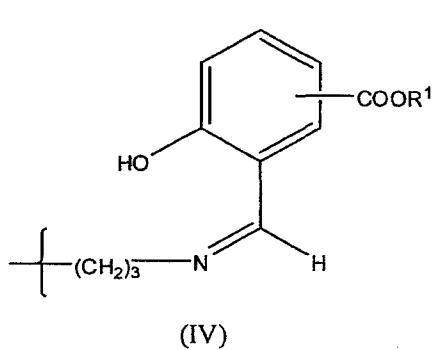
10. Particules inorganiques selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour lesquelles le groupe imine et le groupe hydroxyle sont situés sur deux atomes de carbone adjacents appartenant à un groupe aromatique.

11. Particules inorganiques selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour lesquelles le ou les composés organiques répondent à la formule (III) suivante :



avec X correspondant à une liaison simple ou à un groupe espaceur organique, R¹ représentant un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone et l'accolade indiquant l'endroit par lequel le composé organique est lié à une particule.

12. Particules selon la revendication 11, pour lesquelles le ou les composés organiques répondent à l'une des formules suivantes :



l'accolade indiquant l'endroit par lequel le composé organique concerné est lié à une particule et les groupes R^1 étant tels que définis à la revendication 11.

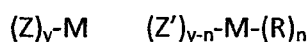
13. Particules selon la revendication 11 ou 12, pour lesquelles le groupe
5 $-COOR^1$ est situé en position *para* par rapport au groupe hydroxyle.

14. Procédé de préparation de particules inorganiques telles que
définies selon la revendication 1 comprenant une étape de réaction entre des particules
inorganiques liées à au moins un groupe organique fonctionnel A et au moins un composé
10 organique comprenant au moins un groupe organique fonctionnel B et un groupe
hydroxyle, ledit groupe organique fonctionnel B et ledit groupe hydroxyle étant situés sur
deux atomes de carbone adjacents, lesdits groupes organiques fonctionnels A et B
réagissant ensemble pour former un groupe imine.

15. Procédé selon la revendication 14, comprenant, en outre, une étape
préalable de préparation des particules liées à au moins un groupe organique fonctionnel
A par une technique sol-gel.

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel l'étape préalable de
20 préparation par une technique sol-gel comprend les opérations suivantes :

-une opération de mise en contact d'au moins deux précurseurs des
particules inorganiques répondant aux formules suivantes :



(IX) (X)

25 dans laquelle :

*M est un élément métallique ou un élément métalloïde ;

*Z et Z' sont des groupes chimiques hydrolysables, identiques ou
différents ;

*R est un groupe de formule $-X-A$ avec X étant une liaison simple ou un
30 groupe espaceur organique et A est tel que défini à la revendication 14 ;

*y correspond à la valence de l'élément M ; et

*n est un entier allant de 1 à (y-1) ;

-une opération d'hydrolyse-condensation desdits précurseurs, moyennant quoi l'on obtient des particules inorganiques résultant de l'hydrolyse-
5 condensation desdits précurseurs.

17. Utilisation de particules telles que définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 comme additif de protection vis-à-vis des rayons UV dans une composition destinée à être en contact avec des rayons UV.

10

18. Utilisation de particules telles que définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 comme marqueur fluorescent.

19. Composition comprenant des particules telles que définies selon
15 l'une quelconque des revendications 1 à 13.

20. Composition selon la revendication 19, qui est une composition cosmétique ou une composition comprenant au moins un colorant.

20

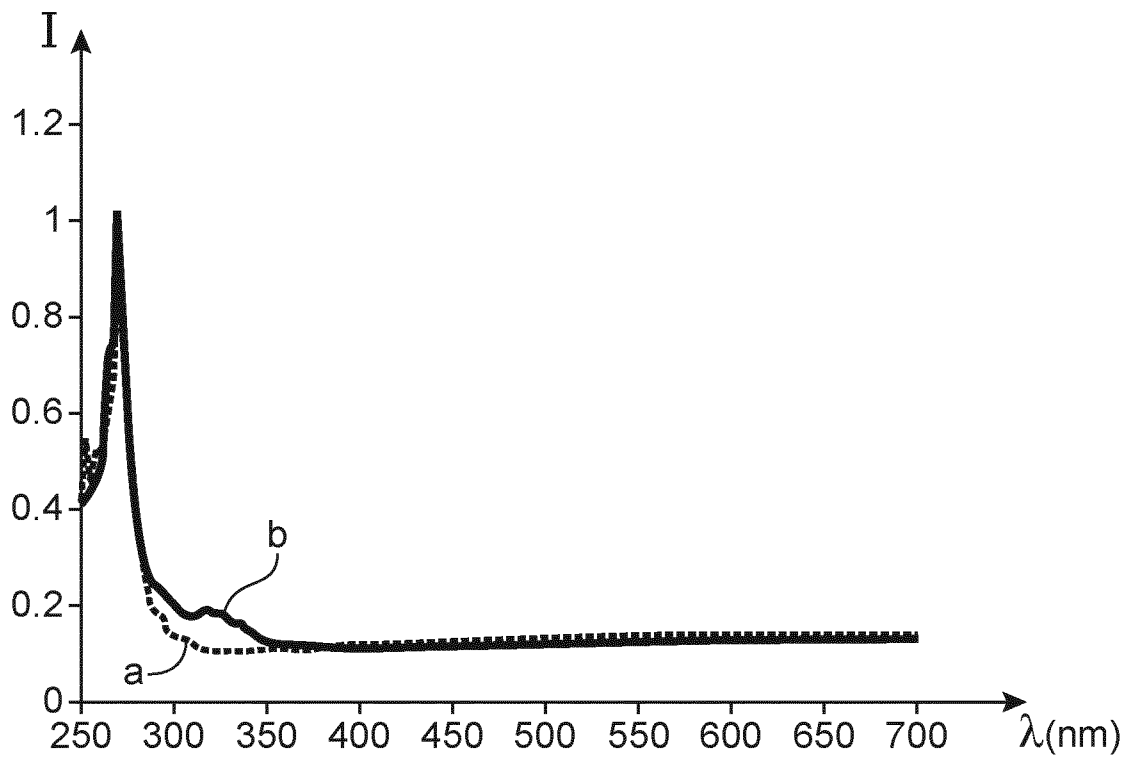


FIG.1

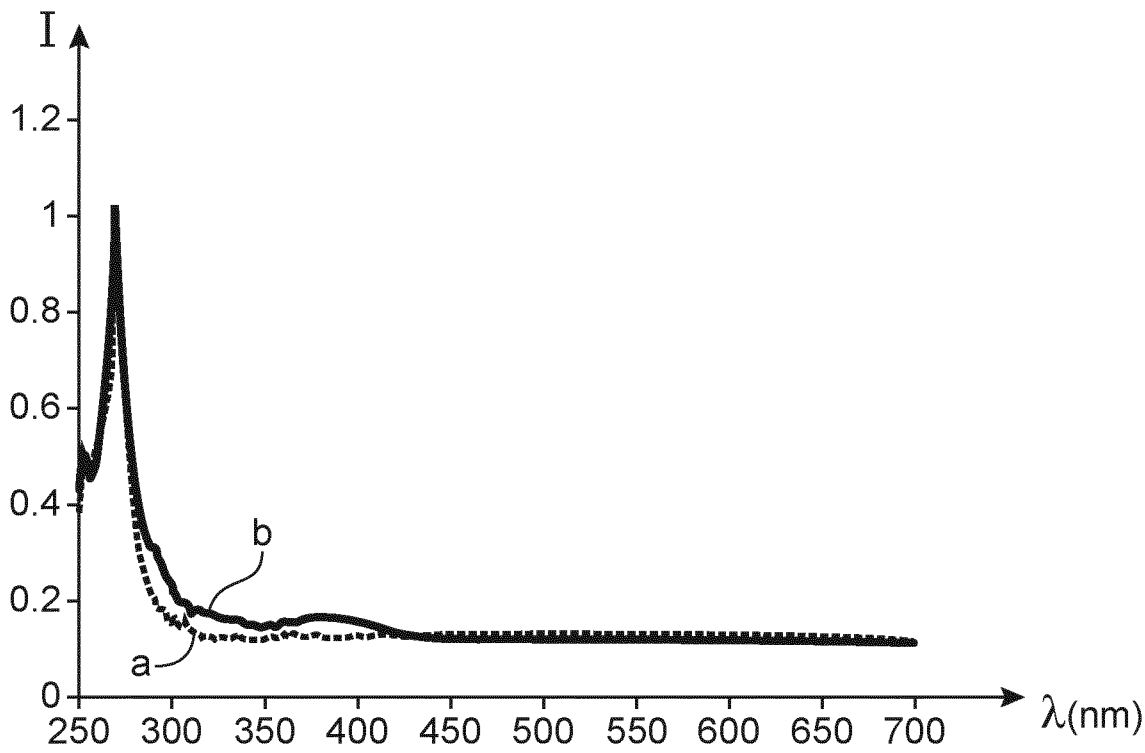


FIG.2

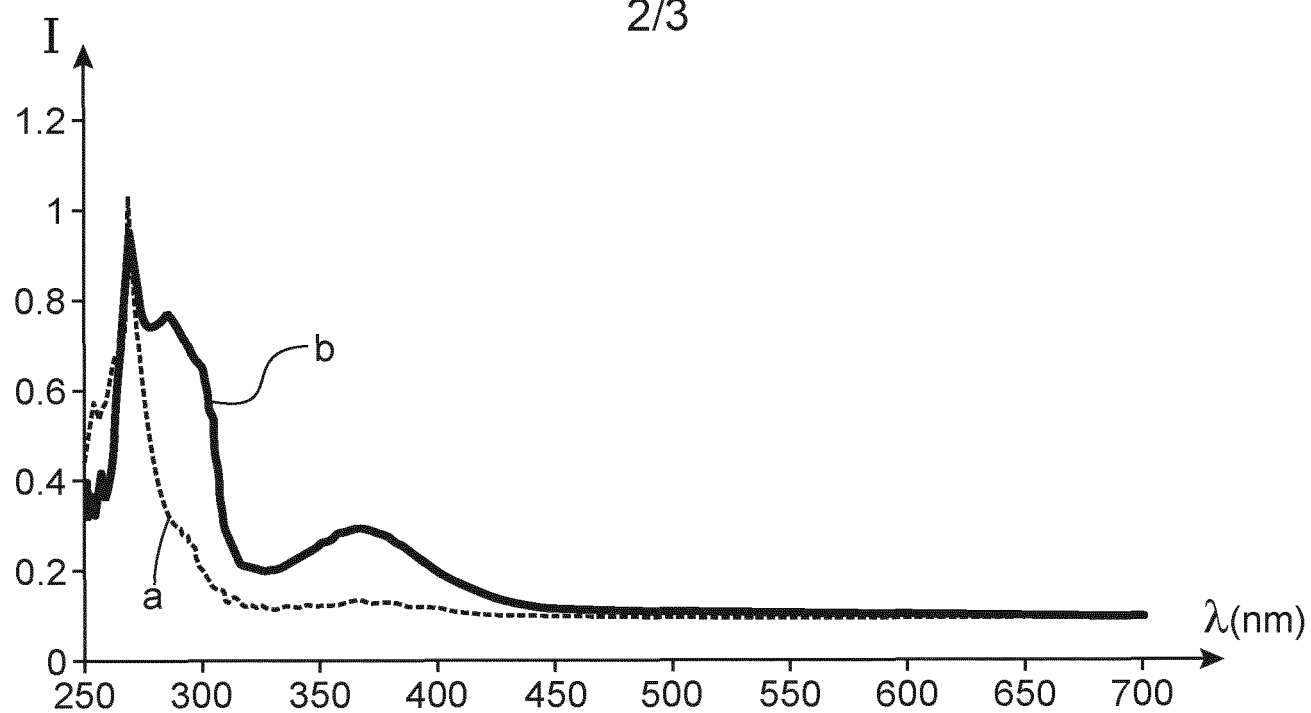


FIG. 3

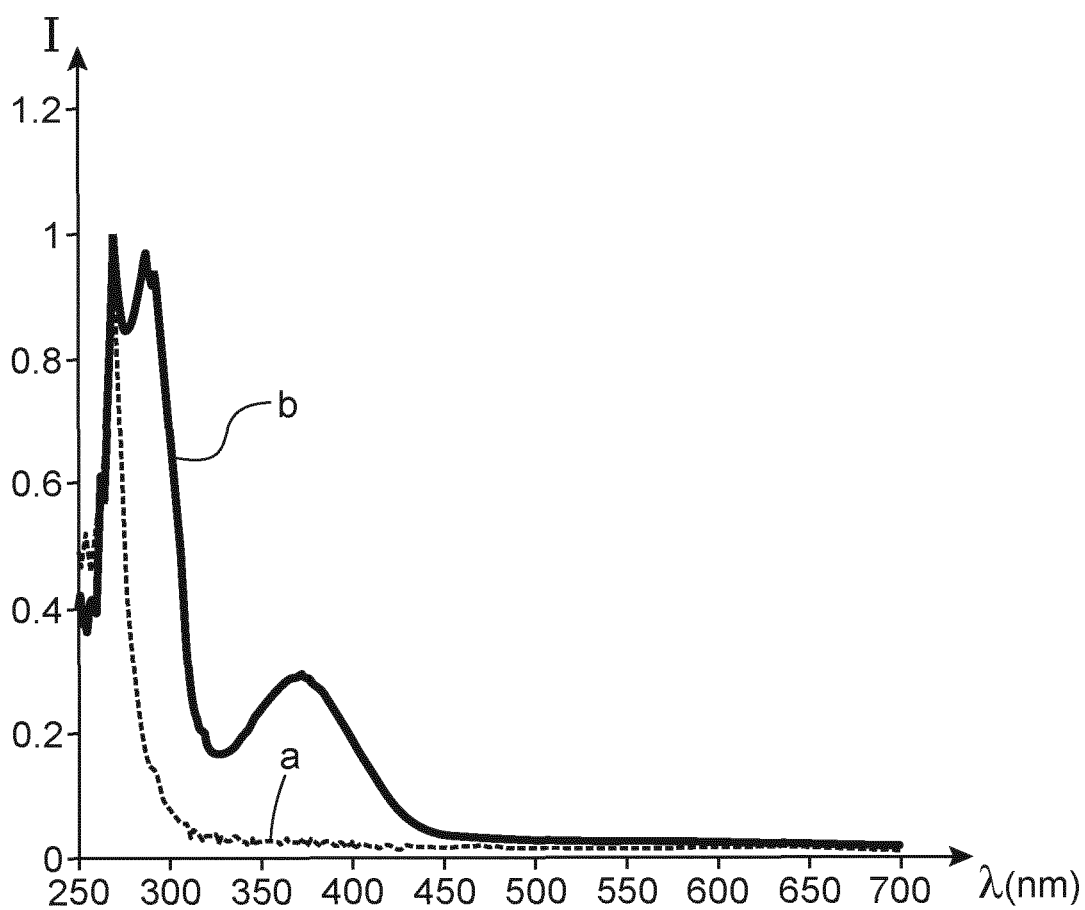


FIG. 4

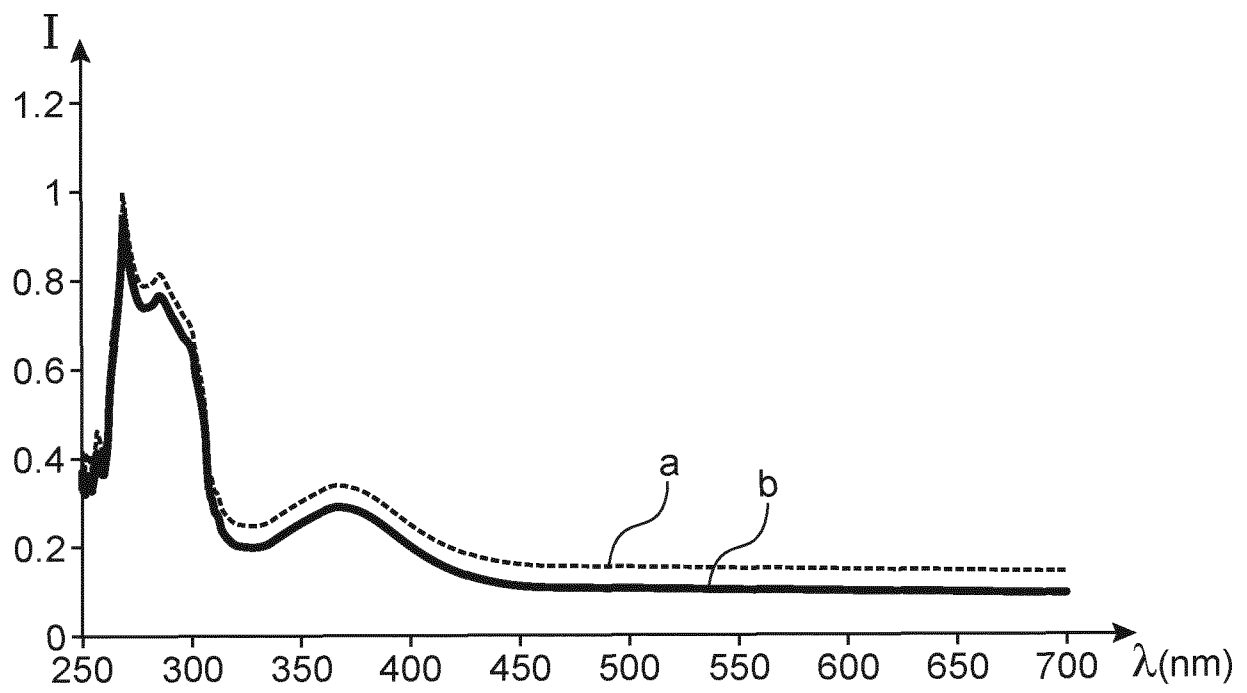


FIG.5



INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 852033
FR 1852394

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 2011/166372 A1 (MASUMOTO KATSUHISA [JP] ET AL) 7 juillet 2011 (2011-07-07)	1,5,10	C09C3/08 C09C1/28
Y	* alinéas [0005] - [0894]; exemples 1-24 *	2-4,6-9	C09K11/08
A	-----	11-20	C09K11/79 A61K8/25
Y	WO 2013/072452 A1 (KARLSRUHER INST TECHNOLOGIE [DE]) 23 mai 2013 (2013-05-23)	2-4,6-9	A61Q17/04
A	* page 3, ligne 28 - page 17 * * exemple 1 * * figures 1a, 1b *	11-20	C09B67/42 C08K3/014
A	----- FR 3 027 532 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 29 avril 2016 (2016-04-29) * page 2, ligne 19 - page 13 * * figures 1-4 *	1-20	
A	----- WO 2009/080427 A1 (BASF SE [DE]; KARPOV ANDREY [DE]; HIBST HARTMUT [DE]; RIGGS RICHARD [D] 2 juillet 2009 (2009-07-02) * page 5, ligne 14 - page 38 * * exemples 1-10 *	1-20	
A	----- ITAGAKI M ET AL: "Highly efficient chiral copper Schiff-base catalyst for asymmetric cyclopropanation of 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene", TETRAHE, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 60, no. 36, 30 août 2004 (2004-08-30), pages 7835-7843, XP004526286, ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/J.TET.2004.06.073 * page 7835 - page 7841 * * figures scheme 1-9 *	1-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C09C
A	----- US 2018/022869 A1 (ALLEN SCOTT D [US] ET AL) 25 janvier 2018 (2018-01-25) * alinéa [0112] *	1-20	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 décembre 2018		Marino, Emanuela	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1852394 FA 852033**

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 05-12-2018
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 2011166372 A1		07-07-2011	AU 2009292470 A1	18-03-2010
			CN 102216251 A	12-10-2011
			EP 2341042 A1	06-07-2011
			IL 211613 A	30-09-2014
			JP 2010090115 A	22-04-2010
			KR 20110058874 A	01-06-2011
			SG 193207 A1	30-09-2013
			US 2011166372 A1	07-07-2011
			WO 2010030017 A1	18-03-2010

WO 2013072452 A1		23-05-2013	DE 102011055433 A1	13-06-2013
			EP 2780422 A1	24-09-2014
			WO 2013072452 A1	23-05-2013

FR 3027532 A1		29-04-2016	AUCUN	

WO 2009080427 A1		02-07-2009	AUCUN	

US 2018022869 A1		25-01-2018	BR PI0919323 A2	29-12-2015
			CA 2736482 A1	11-03-2010
			CN 102149746 A	10-08-2011
			CN 103333330 A	02-10-2013
			CN 107266669 A	20-10-2017
			CN 107266670 A	20-10-2017
			DK 2337809 T3	02-10-2017
			EP 2337809 A1	29-06-2011
			EP 3257887 A1	20-12-2017
			ES 2645064 T3	04-12-2017
			HU E037044 T2	28-08-2018
			JP 6032893 B2	30-11-2016
			JP 2012502143 A	26-01-2012
			JP 2015028182 A	12-02-2015
			JP 2017201044 A	09-11-2017
			KR 20110048024 A	09-05-2011
			KR 20120034813 A	12-04-2012
			KR 20140116970 A	06-10-2014
			KR 20170137219 A	12-12-2017
			KR 20180118825 A	31-10-2018
			PL 2337809 T3	30-03-2018
			PT 2337809 T	14-11-2017
			SG 193820 A1	30-10-2013
			SI 2337809 T1	29-12-2017
			US 2011230580 A1	22-09-2011
			US 2013066044 A1	14-03-2013
			US 2013244864 A1	19-09-2013
			US 2014046008 A1	13-02-2014

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANCAIS NO. FR 1852394 FA 852033

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 05-12-2018

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 2015299386 A1	22-10-2015
		US 2016264728 A1	15-09-2016
		US 2018022869 A1	25-01-2018
		W0 2010028362 A1	11-03-2010

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82