

(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
29 janvier 2009 (29.01.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/013426 A2

(51) Classification internationale des brevets : **Non classée**

(74) Mandataires : **MICHELET, Alain** etc.; Cabinet HARLE
et PHELIP, 7 Rue de Madrid, F-75008 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2008/051317

(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 11 juillet 2008 (11.07.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0705082 13 juillet 2007 (13.07.2007) FR

(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) :
SOCIETE LEMER PROTECTION ANTI-X PAR ABREVIATION SOCIETE LEMER PAX [FR/FR]; 3 Rue de l'Europe, ZI de Carquefou, F-44470 Carquefou (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **FROYER, Gérard** [FR/FR]; 34 Rue Gaston Turpin, F-44000 Nantes (FR). **EL HABER, Fady** [FR/FR]; 22 Rue de la Carterie, F-44000 Nantes (FR). **DU LAURENT DE LA BARRE, François** [FR/FR]; 10 Place du Théâtre, F-92310 Sevres (FR). **LEMER, Pierre-Marie** [FR/FR]; 4 rue de Grillaud, F-44100 Nantes (FR).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))*

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

(54) Title: RADIATION ATTENUATING MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Titre : MATERIAU RADIOATTENUATEUR, ET PROCEDE POUR L'OBTENTION D'UN TEL MATERIAU

(57) Abstract: The invention relates to a transparent material which attenuates electromagnetic radiation and/or directly or indirectly ionising particles, of particular use for the production of transparent sheets which serve as protective screens for an operator against said electromagnetic radiation and/or particles. Said transparent attenuating material is made of a matrix of an organic glass in which at least one metal radiation-attenuating compound is dispersed (advantageously other than lead) in the form of nanoparticles, advantageously in the "core-shell" form. The metals of the nanoparticle metal compounds form at least 25 % of the mass of the material.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un matériau transparent, atténuateur de rayonnements électromagnétiques et/ou particuliers directement ou indirectement ionisants, utilisé en particulier pour la fabrication de plaques transparentes servant d'écrans de protection d'un opérateur contre lesdits rayonnements électromagnétiques et/ou particuliers. Le matériau transparent atténuateur selon l'invention se compose d'une matrice à base d'un verre organique dans lequel est dispersé au moins un composé métallique atténuateur de rayonnements (avantageusement autre que le plomb) sous forme de nanoparticules, avantageusement du type ≤ coeur-écorce ≥. Les métaux des composés métalliques nanoparticulaires représentent au minimum 25 % de la masse du matériau.

WO 2009/013426 A2

MATERIAU RADIOATTENUATEUR, ET PROCEDE POUR L'OBTENTION D'UN TEL MATERIAU

L'invention concerne le domaine des matériaux atténuateurs de rayonnements ionisants (électromagnétiques et/ou particulaires, directement ou indirectement ionisants) ; elle porte plus précisément sur de nouveaux matériaux transparents atténuateurs de rayonnements ionisants, qui sont en particulier adaptés pour la fabrication de plaques transparentes servant d'écrans de radioprotection.

Certains secteurs d'activité (médicale, industrielle, recherche scientifique, etc.) peuvent nécessiter l'utilisation d'équipements électriques (tels que les générateurs de rayons X ou les accélérateurs de particules) ou la manipulation de substances radioactives, qui émettent des rayonnements directement ou indirectement ionisants tels que les rayonnements de nature électromagnétique (X, gamma) ou de nature particulaire (alpha, beta, neutron, etc.).

Les opérateurs utilisant de tels équipements ou de telles substances radioactives, ou se trouvant à proximité, se protègent classiquement derrière une structure de type écran de radioprotection, formée d'une plaque réalisée en un matériau atténuateur ou d'un assemblage de telles plaques.

Certaines au moins des plaques de ces écrans de protection sont habituellement fabriquées en matériau atténuateur transparent, pour conférer à l'opérateur un accès visuel direct à la zone de travail.

Ce type de plaques transparentes est constitué de verre organique (c'est-à-dire une matrice formée d'une matière organique de type polymère) ou de verre inorganique (c'est-à-dire par exemple une matrice en silicate de métal alcalin) ; un dérivé d'un ou de plusieurs métaux est intégré dans cette matrice pour réaliser l'atténuation des différents types de rayonnements ionisants émis.

A titre d'exemple, nous citons les verres contenant un dérivé de plomb, à hauteur de 12 % à 80 % en masse, introduit dans la matrice lors du processus de fabrication ; ce type de verre « plombé » a l'intérêt de transmettre la lumière visible avec peu d'absorbance, tout en atténuant efficacement les rayonnements ionisants.

Cependant, l'utilisation de verre « plombé », à matrice organique ou inorganique, n'est pas sans poser quelques problèmes. Ce genre de matériau « plombé » est en effet particulièrement cassant lorsque la matrice est de type inorganique. D'autre part, ce type de matériau plombé n'est pas recyclable et le plomb, en raison de son caractère toxique, est amené à être supprimé au maximum (notamment pour des questions environnementales).

Malgré ces considérations, les écrans de radioprotection équipés de telles plaques de verre plombé restent encore aujourd'hui un standard.

Cela s'explique par le fait que la plupart des matériaux radioatténuateurs « sans plomb » développés à ce jour (contenant au moins un métal destiné à se substituer au plomb), ne parviennent pas à reproduire la combinaison des caractéristiques intrinsèques des verres atténuateurs « plombés » (combinaison d'une bonne transmission de la lumière visible et d'une atténuation efficace des rayonnements ionisants), tout en maintenant des coûts de revient raisonnables.

Dans un autre domaine technique, on connaît des verres organiques atténuateurs de rayonnements ultraviolets, d'énergie inférieure à celle des types de rayonnements considérés par la présente invention, comme décrits dans le document DE-A-10 2005 01 8452.

Le matériau constitutif de ce verre organique se compose d'une poudre d'oxyde de zinc nanoparticulaire dispersable dans des monomères liquides organiques ; ce matériau comprend typiquement de 0,065% à 0,2% d'oxyde de zinc.

Ce matériau s'avère particulièrement inadapté pour assurer une radioprotection suffisante et efficace contre les rayonnements ionisants (notamment contre les rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est inférieure à 10^{-7} m, c'est-à-dire en particulier les rayonnements X ou gamma).

La demanderesse est ainsi parvenue, malgré de nombreux obstacles techniques, à développer un nouveau matériau remplissant les critères nécessaires à une utilisation comme élément constitutif de plaques transparentes de radioprotection contre les rayonnements ionisants.

Le matériau atténuateur selon l'invention se compose d'une matrice à base d'un verre organique, avantageusement thermoplastique ou thermodurcissable, dans lequel est incorporé au moins un type de composé métallique atténuateur de rayonnements ionisants sous forme de nanoparticules (avantageusement à l'exception du plomb), les métaux desdits composés métalliques nanoparticulaires représentant avantageusement au minimum 25% en masse dudit matériau (et peut même atteindre le niveau de 80%).

Ce nouveau matériau atténuateur a l'intérêt de présenter une bonne transmission de la lumière visible, sans phénomènes de diffusion (ou au moins très peu), tout en ayant des caractéristiques de radioprotection toujours optimales et de résistance mécanique satisfaisante.

Ce nouveau matériau a en plus l'intérêt de pouvoir contenir des proportions élevées en composés métalliques atténuateurs, avantageusement autres que les dérivés de plomb ; il présente ainsi des caractéristiques de radioprotection proches, équivalentes, voire meilleures, par rapport à un matériau du type verre « plombé ».

5 On entend par « radioprotection », l'action de protection de l'homme et de son environnement contre les effets néfastes des rayonnements ionisants.

 On entend par « rayonnement ionisant » tout rayonnement de particules directement ou indirectement ionisantes.

10 On entend par « ionisation », produite par un rayonnement ionisant, l'action qui enlève des charges électriques, par expulsion d'électrons, à un atome ou une molécule. L'atome ou la molécule n'est plus électriquement neutre.

Les particules directement ionisantes sont des particules chargées électriquement telles les électrons (négatons, positons), protons, particules alpha ..., dont l'énergie cinétique est suffisamment grande pour ioniser les atomes ou molécules par collision.

15 Les particules indirectement ionisantes sont des particules neutres, telles les photons (X, γ) et les neutrons qui créent, en traversant la matière, des particules directement ionisantes (particules chargées, noyaux de recul, produits de fission, etc.).

20 Une énergie cinétique de quelques électronvolts est suffisante pour ioniser la matière (corps humain, matériau d'environnement). Dans les applications concernées par la présente invention, les rayonnements électromagnétiques considérés (photons X et/ou gamma) ont une énergie égale ou supérieure à 10 KeV.

 Plus précisément, la matrice organique du matériau radioatténuateur est avantageusement réalisée à base d'un polymère ou d'un copolymère de type acrylique ou styrénique, avantageusement thermoplastique.

25 A titre d'exemple, lorsqu'elle est du type acrylique, la matrice organique peut être réalisée à base de poly(méthacrylate de méthyle), plus communément dénommé « PMMA », ou d'un polymère similaire (par exemple un copolymère de poly(méthacrylate de méthyle)).

30 Encore à titre d'exemple, la matrice organique peut être réalisée à base de polystyrène, de polycarbonate ou de polyester insaturé (thermodurcissable).

 Les composés métalliques nanoparticulaires sont répartis et incorporés de manière homogène, ou au moins sensiblement de manière homogène, dans cette matrice organique.

Ces composés nanoparticulaires intègrent un métal (ou un mélange de métaux, c'est-à-dire des composés nanoparticulaires dits « mixtes ») choisi(s) en fonction du type de rayonnements ionisants à atténuer.

5 En l'occurrence, pour l'atténuation de rayonnements ionisants électromagnétiques (X ou gamma) d'énergie comprise entre 10 KeV et 120 KeV, le métal ou au moins l'un des métaux choisi a avantageusement un numéro atomique $\geq$ compris entre 50 et 74, bornes incluses, en fonction du type et de la gamme d'énergie des rayonnements ionisants à atténuer.

10 Dans ce cas, de préférence, ce composé métallique est plus précisément choisi dans la famille des lanthanides (plus communément appelés « terres-rares »), dont le numéro atomique $\geq$ est compris entre 57 et 71, bornes incluses. Ce métal du ou des composés nanoparticulaires peut aussi être choisi dans un groupe formé de l'étain (numéro atomique $\geq$ 50) et/ou l'antimoine (numéro atomique $\geq$ 51).

15 Dans la famille des lanthanides, le métal en question est encore avantageusement choisi parmi les éléments suivants :

- le lanthane (numéro atomique $\geq$ 57), et/ou
- le gadolinium (numéro atomique $\geq$ 64), et/ou
- l'ytterbium (numéro atomique $\geq$ 70).

20 D'autre part, pour l'atténuation de rayonnements d'origine particulaire neutronique, le métal du ou des composés nanoparticulaires est choisi parmi les éléments ayant un numéro atomique $\geq$ compris entre 3 et 7, bornes incluses ; de préférence, ce métal est choisi parmi le bore (numéro atomique $\geq$ 5) et le lithium (numéro atomique $\geq$ 3).

25 Dans ce cas, le métal atténuateur peut également être le gadolinium (numéro atomique $\geq$ 64).

Les composés métalliques nanoparticulaires en question sont constitués au moins d'un composé minéral, organométallique ou hybride organique/inorganique de métal.

30 Sous forme organométallique, les composés se présentent par exemple sous forme d'acétate, de propionate, de versatate, de butyrate ou d'isobutyrate ; ils peuvent aussi se présenter sous forme de complexes de métaux avec un ligand organique, par exemple complexes avec les di(éthylhexyl)phosphates, les aminocarboxylates, les hydroxycarboxylates et les organophosphates.

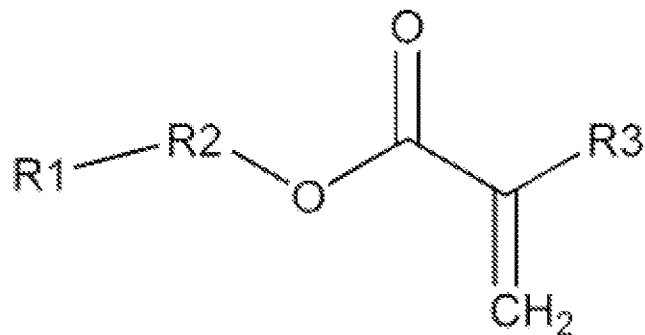
Pour la forme inorganique, ces composés nanoparticulaires peuvent être constitués d'un sel de métal de type nitrate, borate, phosphate, fluorure, nitrure ou oxyde.

La forme hybride organique/inorganique consiste en des nanoparticules dont la structure est du type « cœur-écorce » : le « cœur » est formé par la partie inorganique radioatténuatrice, et l'« écorce » constitue la partie organique améliorant la dispersion dans la matrice organique.

De préférence, l'écorce de ces nanoparticules est formée d'une multitude de greffons, reliés à la partie inorganique ; ces greffons sont avantageusement chacun formés d'un bras espaceur (par exemple du type alkyl ou du type polyéther), terminé par une fonction organique proche chimiquement de la matrice de destination (en particulier pour optimiser son affinité avec la matrice). Cette écorce est avantageusement de type acrylique, méthacrylique et/ou styrénique.

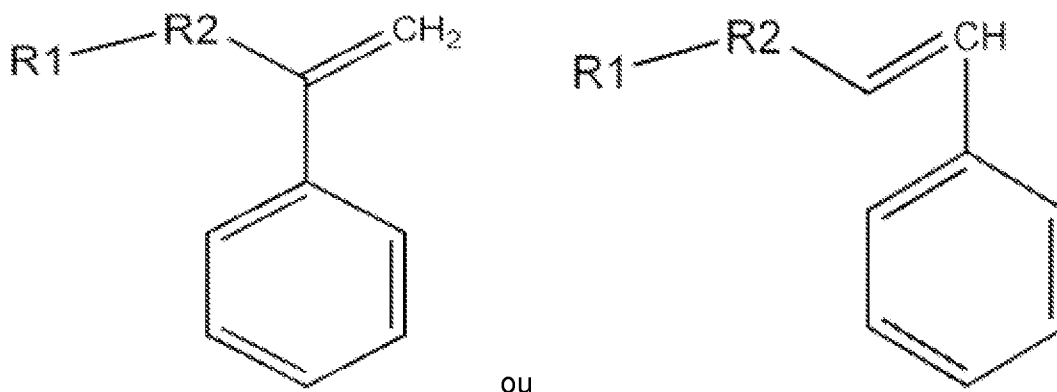
A titre d'exemple, dans les polymères acryliques, les nanoparticules peuvent se présenter sous l'une des formes représentées schématiquement ci-dessous (seul l'un des greffons de la nanoparticule étant représentée par soucis de simplification).

Dans une première forme de réalisation, la nanoparticule se présente avantageusement sous la structure générale suivante :



où R1 correspond au « cœur », R2 correspond au bras espaceur, et la fonction organique est du type ester acrylique (R3 = hydrogène) ou du type ester méthacrylique (R3 = méthyle).

Dans une seconde forme de réalisation, la nanoparticule se présente avantageusement dans les polymères styréniques sous la structure générale suivante :



où R_1 correspond au « cœur », R_2 correspond au bras espaceur, et la fonction
5 organique est du type styrène.

Les composés métalliques nanoparticulaires (et le cas échéant la partie cœur
de ces nanoparticules) ont avantageusement une dimension maximale inférieure à 20
nanomètres.

Cette dimension maximale des nanoparticules a l'intérêt de réduire les phénomènes de
10 diffusion de la lumière visible traversant le matériau atténuateur, tout en lui conférant
des caractéristiques de radioprotection toujours optimales. Elle a aussi l'intérêt de
permettre une charge élevée de la matrice organique en nanoparticules.

La matrice du matériau atténuateur peut intégrer un seul type de composé
métallique nanoparticulaire. De préférence, elle peut également contenir une
15 combinaison de tels composés nanoparticulaires, cela en fonction des rayonnements
ionisants électromagnétiques et/ou particuliers à atténuer.

A titre d'exemple, le matériau atténuateur peut contenir une combinaison de
composés nanoparticulaires dont le métal ou les métaux sont choisis parmi la liste
suivante : bore et/ou lanthane et/ou gadolinium et/ou ytterbium et/ou étain et/ou
20 antimoine et/ou bismuth.

Le bismuth se présente avantageusement sous la forme organométallique et/ou
inorganique. Différentes formes possibles du bismuth sont décrites dans le document
Suzuki et al, « Organobismuth Chemistry » (Elsevier, 2001) ou Deb et al,
« Radiopacity in bone cements using an organo-bismuth compound » (Biomaterials,
25 2002, Aug ; 23(16):3387-93).

Le métal correspondant (ou le cas échéant, la combinaison de métaux) est
choisi en particulier pour couvrir la gamme d'énergie particulière des rayonnements

électromagnétiques et/ou particulières correspondant à certaine(s) application(s) du domaine médical ou de la recherche scientifique.

Selon un mode de réalisation intéressant, pour obtenir une atténuation efficace sur une gamme d'énergie déterminée (en particulier comprise entre 10 KeV et 120 KeV, le matériau atténuateur contient avantageusement une combinaison d'au moins trois composés nanoparticulaires dont le métal est choisi dans chacun des trois groupes suivants :

- (i) l'étain et/ou l'antimoine,
- (ii) le lanthane et/ou le gadolinium et/ou l'ytterbium, et
- (iii) le bismuth.

Les composés métalliques nanoparticulaires et leur composition massique respective sont choisis en fonction de la gamme d'énergie couverte par les types et spectres d'énergie des rayonnements ionisants à atténuer.

Le matériau radio-atténuateur conforme à l'invention peut être obtenu par un procédé consistant à mettre en œuvre les étapes suivantes :

- préparation des composés métalliques nanoparticulaires, avantageusement du type « cœur-écorce », à partir de sels de métaux,
- dispersion desdits composés nanoparticulaires - soit dans un ou plusieurs polymères en solution, - soit dans un ou plusieurs monomères liquides destinés à être polymérisés, en vue de former la matrice organique, par exemple du type polymère (genre poly(méthacrylate de méthyle)) ou des copolymères (genre poly(méthacrylate de méthyle-co-acrylate de méthyle)).

La préparation des composés métalliques nanoparticulaires consiste par exemple en une méthode consistant à faire réagir un sel de métal en le chauffant dans un solvant de synthèse approprié, cela en présence d'un complexant ou d'une amine.

Le solvant de synthèse en question est choisi en fonction de la composition de la matrice et aussi de la présentation des composés métalliques nanoparticulaires (minérale, organométallique ou hybride), principalement pour optimiser la dispersion de ces particules.

Le solvant de synthèse employé peut être par exemple de type éthanol, méthanol, tris(2-éthylhexyle) phosphate, dibutyle phosphate, tributyle phosphate, diéthylène glycol, diphenyléther, triméthyle phosphate, triphényle phosphate, bis[2-(méthacryloyloxy)éthyl] phosphate, tris(2-butoxyéthyle phosphate), tris(2-chloroéthyle) phosphate, toluène.

Le complexant est de type trioctylamine, acrylamide, acide d'éthylène diamine tetraacétique, acide acrylique, acide méthacrylique, diméthyle amino éthyle méthacrylate, diéthylamino éthyle méthacrylate, N,N-diméthylacrylamide, méthacrylonitrile, acrylonitrile, pyridine ou fluorure d'amine.

5 Le greffon est quant à lui de type poly(propylène glycol), poly(propylène glycole monométhacrylate), oxychlorure phosphorique, dodécanol, chlorure d'acide acrylique, éthylène glycol méthacrylate phosphate, bis(2-éthylhexyle) phosphate, hydroxyéthyle méthacrylate, hydroxyéthyle acrylate.

10 Au cours du procédé de fabrication, le « greffon » est avantageusement rapporté sur ses composés nanoparticulaires, pendant ou après la synthèse de ces dernières, pour optimiser leur dispersion dans la matrice organique.

On obtient ainsi les composés nanoparticulaires du type « cœur-écorce » contenant, d'une part, le cœur contenant le dérivé de métal radioatténuateur, et d'autre part, l'écorce, d'une nature chimiquement compatible avec la matrice, optimisant sa
15 dispersion dans la matrice organique.

De manière générale, les techniques de synthèse des nanoparticules, et les techniques de greffage, sont connues de l'homme du métier. Ainsi, on peut citer à titre d'exemple le document Stoundam et al (Langmuir, 20 (26), 11763-11771, 2004) ; Bop
20 Yeop Ahn et al (Optical Materials 28 (2006) 374) ; Hebbink et al (Adv. Mater. 14 (2002) 1147) ; Lehmann et al (J. Phys. Chem. B 107 (2003) 7449) ; Heer et al (Angew. Chem. Int. Ed, 42(2003) 3179).

D'une manière particulière, on peut encore faire croître des greffons à partir de la surface de la nanoparticule du composé atténuateur pour optimiser l'épaisseur de son écorce, selon une technique de type polymérisation radicalaire contrôlée (voir par
25 exemple Jian Qiu et al, Prog. Polym. Sci 36 (2001) 2083-2134).

De manière intéressante, la demanderesse a mis au point une technique pour synthétiser en une seule étape des nanoparticules de phosphate de terres rares sous forme « cœur-écorce », ladite écorce étant formée d'éthylène glycol méthacrylate phosphate.

30 Lors de la synthèse, le sel métallique est ajouté à une solution composée du solvant de synthèse (avantageusement du tris(2-éthylhexyle) phosphate) contenant de l'éthylène glycol méthacrylate phosphate et/ou de l'acide phosphorique en proportion choisie, ainsi que d'une amine à une concentration adéquate suivant la taille visée pour les nanoparticules.

La formation du cœur de phosphate de terres rares s'effectuera en ayant l'éthylène glycol méthacrylate phosphate comme « greffon », qui constituera l'écorce de la nanoparticule.

De manière alternative, le matériau atténuateur selon l'invention peut être également obtenu par extrusion d'un mélange composé de granulés de polymère(s) et de composés métalliques nanoparticulaires.

De manière générale, ce matériau atténuateur peut être employé pour la fabrication de plaques transparentes servant d'écrans de radioprotection.

Ce type d'écran peut par exemple faire partie intégrante de paravents utilisés par les opérateurs pilotant des équipements émetteurs de rayonnements ionisants ou manipulant des substances radioactives, en particulier dans le cadre de certaines interventions médicales (médecine nucléaire, radiothérapie, etc.).

Ce type de plaque a avantageusement une épaisseur d'au moins 5 mm.

Pour illustrer l'efficacité et l'intérêt du matériau radioatténuateur selon l'invention, des exemples de différents matériaux sont détaillés ci-après.

Exemple 1

Préparation de composés métalliques nanoparticulaires, contenant un mélange de lanthane et de gadolinium.

Nous avons préparé une solution d'un mélange de deux sels de terres rares : lanthane et gadolinium (sous forme de nitrates ou de chlorures) dans une proportion 1 : 1 dans du tris(2-éthylhexyle phosphate) à une concentration totale de 1,67 moles/litre. Ce mélange est ensuite ajouté à une solution constituée d'acide phosphorique et de trioctylamine dans une proportion respectivement de 1 : 3, en moles.

Le mélange est chauffé à 200°C sous azote avec un reflux pendant 40 heures. Les nanoparticules de phosphates de terres rares obtenues (LaPO_4 et GdPO_4) sont ensuite précipitées et lavées avec de l'alcool, puis récupérées par centrifugation à 7800 tours/minute.

Ces nanoparticules ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à transmission de type H9000NAR- 300kV (kilo Volts) à fort grossissement. La taille des nanoparticules isolées varie entre 3 nm et 13 nm. La caractérisation physico-chimique confirme la composition des nanoparticules.

Les coefficients d'atténuation massiques sont obtenus à partir du logiciel XCOM (L.Gerward et al. ; Radiation Physics and Chemistry Volume 60, Issues 1-2, January 2001, Pages 23-24).

Préparation des nanoparticules sous forme « cœur-écorce »

Les nanoparticules de phosphates de terres rares (mixte lanthane et gadolinium) préparées sont traitées avec de l'oxychlorure de phosphore dans une proportion de 1 : 2 en masse, respectivement. L'ensemble est chauffé à 120°C sous une atmosphère de gaz inerte pendant 2 heures.

Après reflux, l'oxychlorure de phosphore est éliminé sous vide en chauffant à 80°C pendant 1 heure. On ajoute alors une solution de toluène contenant un greffon type hydroxyde : hydroxyéthyle acrylate, hydroxyéthyle méthacrylate ou polypropylène glycol monométhacrylate ; et ce mélange est mis au reflux à 140°C pendant 2 heures.

La caractérisation physico-chimique confirme la composition des nanoparticules « cœur-écorce » de phosphates de terres rares dont le cœur est le phosphate de terres rares et dont « l'écorce » est constituée des greffons acryliques ou méthacryliques.

Dispersion des nanoparticules « cœur-écorce » dans la matrice organique, puis étude des caractéristiques d'absorption optique et d'atténuation massique

Les nanoparticules « cœur-écorce » sont dispersées facilement dans un monomère de type acrylique.

La solution ainsi obtenue est polymérisée en présence de l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur à 0,2 % en masse du monomère à 60°C.

Le matériau obtenu est soumis à des tests d'absorption optique et d'atténuation massique, dont les résultats sont présentés figures 1 et 2.

Composition massique	Absorption optique	Atténuation massique
25 % LaPO ₄ 25 % GdPO ₄ 50 % PMMA	Figure 1 Pourcentage de la lumière transmise en fonction de la longueur d'onde en nm	Figure 2 Atténuation massique en cm ² /g en fonction de l'énergie en MeV, pour le verre inorganique au plomb (1), le matériau test (2) et le verre inorganique sans plomb (3)

Le matériau PMMA/nanoparticules LaPO_4 / GdPO_4 de taille moyenne 5 nm, de composition massique 1:1 et d'épaisseur 5 mm transmet au moins, d'après des simulations de la méthode des 4-flux, 65 % de la lumière incidente à 450 nm et 87 % à 650 nm dans le domaine du visible entre 450 et 650 nanomètres (figure 1).

5 Par ailleurs, ce matériau (courbe 2) présente une atténuation massique meilleure que celle d'un verre inorganique atténuateur sans plomb (courbe 3) sur toute la gamme d'énergie entre 0,01 MeV et 1 MeV, et une atténuation proche de celle du verre inorganique atténuateur au plomb (courbe 1) entre 0,05 MeV et 0,09 MeV (figure 2).

10

Exemple 2

Préparation de composés métalliques nanoparticulaire, contenant un mélange de lanthane, de gadolinium et d'ytterbium.

15 Nous avons préparé une solution d'un mélange de trois sels de terres rares (sous forme de nitrate ou de chlorure) : lanthane, gadolinium et ytterbium, à une proportion 1,2 : 1 : 1,8 dans du tris (2-éthylhexyle phosphate) à une concentration totale de 3 moles/litre.

Cette solution est ensuite ajoutée à une solution d'acide phosphorique et de trioctylamine dans des proportions stœchiométriques.

20 Le mélange est chauffé à 200 °C sous azote avec un reflux pendant 40 heures.

Les nanoparticules mixtes de phosphates de terres rares ont été précipitées et lavées avec de l'alcool, puis récupérées par centrifugation à 7800 tours/minute.

Ces nanoparticules ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à transmission de type H9000NAR- 300kV à fort grossissement.

25 La taille des nanoparticules isolées varie entre 3 nm et 17 nm (dimension la plus grande dépendant de la forme géométrique).

La caractérisation physico-chimique confirme la composition des nanoparticules.

Préparation des nanoparticules sous forme « cœur-écorce »

30 La préparation des nanoparticules sous forme « cœur-écorce » s'effectue selon une méthode identique à celle décrite ci-dessus dans l'exemple 1.

Dispersion des nanoparticules « cœur-écorce » dans la matrice organique, puis étude des caractéristiques d'absorption optique et d'atténuation massique

Ces nanoparticules sous forme « cœur-écorce » sont dispersées facilement dans un monomère de type acrylique. La solution ainsi obtenue est polymérisée en présence de l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur à 0,2 % en masse du monomère à 60 °C.

- 5 Le matériau obtenu est soumis à des tests d'absorption optique et d'atténuation massique, dont les résultats sont présentés figures 3 et 4.

Composition massique	Absorption optique	Atténuation massique
15 % LaPO ₄ 12.5 % GdPO ₄ 22.5 % YbPO ₄ 50 % PMMA	Figure 3 Pourcentage de la lumière transmise en fonction de la longueur d'onde en nm	Figure 4 Atténuation massique en cm ² /g en fonction de l'énergie en MeV, pour le verre inorganique au plomb (1), le matériau test (2) et le verre inorganique sans plomb (3)

- 10 Le matériau PMMA/nanoparticules LaPO₄/GdPO₄/YbPO₄ de taille moyenne 5 nm, de composition massique 1,2 :1 :1,8 et d'épaisseur 5 mm, transmet au moins, d'après des simulations de la méthode des 4-flux, 65 % de la lumière incidente à 450 nm et 87 % à 650 nm, dans le domaine du visible entre 450 et 650 nanomètres (figure 3).

- 15 Le matériau obtenu (courbe 2) présente encore une atténuation massique meilleure que celle du verre inorganique sans plomb (courbe 3) sur toute la gamme d'énergie entre 0,01 MeV et 1 MeV et une atténuation identique à celle du verre inorganique au plomb (courbe 1) entre 0,06 MeV et 0,09 MeV (figure 4).

Exemple 3

- 20 Préparation en une seule étape de composés métalliques nanoparticulaires, contenant du lanthane

Nous avons préparé une solution du sel de lanthane (nitrate ou chlorure) dans du tris(2-éthylhexyle phosphate) à une concentration totale de 1,67 moles/litre.

Cette solution de sel de lanthane est ensuite ajoutée à une solution d'éthylène glycol méthacrylate phosphate et de trioctylamine dans une proportion 1 : 3 en moles, respectivement.

Le mélange est chauffé à 200 °C sous azote avec un reflux pendant 40 heures.

5 Le produit de la synthèse a été précipité et lavé avec de l'alcool, puis récupéré par centrifugation à 7800 tours/minute.

Ces nanoparticules de phosphates de lanthane constituent des « nanoparticules chevelues », dont le cœur est le phosphate de lanthane et dont l'écorce est constituée de greffons d'éthylène glycol méthacrylate.

10 Ces nanoparticules sont observées à l'aide d'un microscope électronique à transmission de type H9000NAR- 300kV à fort grossissement.

La taille des nanoparticules isolées varie entre 3 nm et 10 nm pour une moyenne de 5 nm.

15 La répartition de la taille des nanoparticules est observée par spectroscopie de corrélation de photons, sur un appareil de type Beckman Coulter N4 plus.

La caractérisation physico-chimique confirme la composition des nanoparticules.

Dispersion des nanoparticules « cœur-écorce » dans la matrice organique, puis étude des caractéristiques d'absorption optique et d'atténuation massique

20 Les nanoparticules « cœur-écorce » obtenues sont dispersées dans le méthacrylate de méthyle, sous ultra-sons.

La solution est ensuite polymérisée en présence de l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur à 0.2 % en masse du monomère à 60 °C.

25 Le matériau obtenu est soumis à des tests d'absorption optique et d'atténuation massique, dont les résultats sont présentés figures 5 et 6.

Composition massique	Absorption optique	Atténuation massique
40 % LaPO ₄ 60 % PMMA	Figure 5 Pourcentage de la lumière transmise en fonction de la longueur d'onde en nm	Figure 6 Atténuation massique en cm ² /g en fonction de l'énergie en MeV, pour le verre inorganique au plomb (1), le matériau test (2) et le verre inorganique sans plomb (3)

Le matériau obtenu PMMA/nanoparticules de LaPO₄ de taille moyenne 5 nm, de composition massique PMMA/nanoparticules de 1,5 :1 et d'épaisseur 5 mm transmet au moins, d'après des simulations de la méthode des 4-flux, 76 % de la lumière incidente à 450 nm et 90 % à 650 nm dans le domaine du visible entre 450 et 650 nanomètres (figure 5).

Ce matériau (courbe 2) présente une atténuation massique meilleure que celle du verre inorganique sans plomb (courbe 3) sur toute la gamme d'énergie entre 0,04 MeV et 1 MeV et une atténuation se rapprochant de celle du verre inorganique au plomb (courbe 1) entre 0,04 MeV et 0,09 MeV (figure 6).

Exemple 4

Préparation de nanoparticules de fluorures de terres rares

Les nanoparticules de fluorures de terres rares sont préparées à partir d'une solution 1 : 1 éthanol/eau de fluorure de sodium et d'un greffon de type acrylique (hydroxyéthyle acrylate ou hydroxyéthyle méthacrylate), chacun a une concentration d'environ $3,10^{-2}$ mole/litre, dans laquelle est versée sous agitation vigoureuse une solution 1 : 1 éthanol/eau de sels de terres rares (nitrates ou chlorures) à une concentration comprise entre 0,5 mole/litre et 1 mole/litre. La solution ainsi formée est chauffée à 75°C pendant 2 heures.

Les nanoparticules sont isolées par centrifugation à 7800 tours/minute et dispersées dans du dichlorométhane puis précipitées avec de l'éthanol. Cette opération de lavage est répétée plusieurs fois.

La caractérisation physico-chimique confirme la composition des nanoparticules « cœur-écorce » de fluorures de terres rares dont le cœur est le fluorure de terres rares et dont « l'écorce » est constituée des greffons acryliques ou méthacryliques.

5 Dispersion des nanoparticules « cœur-écorce » dans la matrice organique, puis étude des caractéristiques d'absorption optique et d'atténuation massique

Les nanoparticules de type LaF₃ fabriquées sont mélangées dans le méthacrylate de méthyle sous ultra-sons. La solution est ensuite polymérisée en présence de l'azobisisobutyronitrite (AIBN) comme amorceur à 0.2 % en masse du monomère à 60 °C.

Le matériau obtenu est soumis à des tests d'absorption optique et d'atténuation massique, dont les résultats sont présentés figures 7 et 8.

Composition massique	Absorption optique	Atténuation massique
50 % LaF ₃ 50 % PMMA	Figure 7 Pourcentage de la lumière transmise en fonction de la longueur d'onde en nm	Figure 8 Atténuation massique en cm ² /g en fonction de l'énergie en MeV, pour le verre inorganique au plomb (1), le matériau test (2) et le verre inorganique sans plomb (3)

15 Ce matériau PMMA/nanoparticules LaF₃ de taille moyenne 5 nm, de composition massique PMMA/nanoparticules de 1 :1 et d'épaisseur 5 mm transmet au moins, d'après des simulations de la méthode des 4-flux, 85 % de la lumière incidente à 450 nm et 92 % à 650 nm dans le domaine du visible entre 450 et 650 nanomètres (figure 7).

20 Ce matériau (courbe 2) présente encore une atténuation massique identique ou supérieure à celle du verre inorganique sans plomb (courbe 3) entre 0,01 MeV et 1 MeV et une atténuation se rapprochant de celle du verre inorganique au plomb (courbe 1) dans la gamme 0,04 MeV et 0,09 MeV (figure 8).

Exemple 5**Simulation d'atténuation massique de trois matériaux composites**

Protocole : les nanoparticules de fluorure d'étain et de bismuth peuvent être synthétisées suivant le protocole décrit dans l'exemple 4.

5 Logiciel : décrit dans l'exemple 1.

Composition massique	Absorption optique	Atténuation massique
10% LaF ₃ 10% SnF ₂ 30% BiF ₃ 50% PMMA	Figure 9 Pourcentage de la lumière transmise en fonction de la longueur d'onde en nm	Figure 10 Atténuation massique en cm ² /g en fonction de l'énergie en MeV, pour le verre inorganique au plomb (2) et le matériau test (1)

D'après les simulations, ce matériau présente une atténuation égale voire supérieure à celle du verre organique au plomb dans la gamme d'énergie 0,01 MeV et 1 MeV.

10

- REVENDICATIONS -

1.- Matériau transparent, atténuateur de rayonnements directement ou indirectement ionisants, utilisé en particulier pour la fabrication de plaques transparentes servant d'écrans de protection d'un opérateur contre lesdits rayonnements ionisants, caractérisé en ce que ledit matériau transparent atténuateur se compose d'une matrice à base d'un verre organique dans lequel est dispersé au moins un composé métallique atténuateur de rayonnements ionisants sous forme de nanoparticules, les métaux desdits composés métalliques nanoparticulaires représentant au minimum 25 % de la masse dudit matériau.

2.- Matériau atténuateur de rayonnements selon la revendication 1, caractérisé en ce que les composés métalliques nanoparticulaires ou au moins l'un des composés métalliques nanoparticulaires se composent au moins d'un composé minéral, organométallique ou hybride organique/inorganique de métal.

3.- Matériau atténuateur de rayonnements selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les composés métalliques nanoparticulaires ou au moins l'un des composés métalliques nanoparticulaires consistent en un sel de métal de type phosphate, ou du type fluorure, ou du type nitrure, ou en un oxyde de métal.

4.- Matériau atténuateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les composés métalliques nanoparticulaires présentent une structure du type « cœur-écorce », ledit cœur consistant en une partie inorganique radio-atténuatrice contenant le composé métallique atténuateur et ladite écorce étant formée de greffons destinés à optimiser la dispersion desdites nanoparticules dans la matrice.

5.- Matériau atténuateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, pour la protection contre les rayonnements électromagnétiques, caractérisé en ce que les métaux ou au moins l'un des métaux constitutifs des composés métalliques nanoparticulaires ont un numéro atomique $\geq$ compris entre 50 et 74, bornes incluses.

6.- Matériau atténuateur selon la revendication 5, caractérisé en ce que les métaux ou au moins l'un des métaux constitutifs des composés métalliques nanoparticulaires ont un numéro atomique $\geq$ compris entre 57 et 71, bornes incluses.

7.- Matériau atténuateur selon la revendication 6, caractérisé en ce que les métaux ou au moins l'un des métaux constitutifs des composés métalliques nanoparticulaires sont choisis parmi le lanthane, l'ytterbium et/ou le gadolinium.

8.- Matériau atténuateur selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend une combinaison d'au moins trois composés nanoparticulaires dont le métal est choisi dans chacun des trois groupes suivants :

- (i) l'étain et/ou l'antimoine, et
5 (ii) le lanthane et/ou le gadolinium et/ou l'ytterbium, et
(iii) le bismuth.

9.- Matériau atténuateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, pour la protection contre les rayonnements particuliers, caractérisé en ce que les métaux ou au moins l'un des métaux constitutifs des composés métalliques nanoparticulaires
10 ont un numéro atomique $\geq$ compris entre 3 et 7, bornes incluses.

10.- Matériau atténuateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, pour la protection contre les rayonnements particuliers, caractérisé en ce que les métaux ou au moins l'un des métaux constitutifs des composés métalliques nanoparticulaires sont du type gadolinium.

15 11.- Matériau atténuateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les composés métalliques nanoparticulaires ont une dimension maximale inférieure à 20 nm.

12.- Ecran de radioprotection constitué d'un matériau atténuateur transparent selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

20 13.- Procédé de fabrication d'un matériau atténuateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il consiste en la mise en œuvre des étapes suivantes :

- préparation des composés métalliques nanoparticulaires, éventuellement sous forme de type « cœur-écorce »,
- 25 - dispersion desdits composés nanoparticulaires soit dans un ou plusieurs polymères en solution, soit dans un ou plusieurs monomères en solution destinés à être polymérisés, en vue de former la matrice organique, les métaux desdits composés métalliques nanoparticulaires représentant au minimum 25 % de la masse dudit matériau obtenu.

30 14.- Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il consiste à apporter un greffon sur les composés métalliques nanoparticules, apte à améliorer la solubilité ou la dispersion desdits composés métalliques nanoparticulaires dans la matrice organique.

35 15.- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que les greffons sont rapportés au cours de la synthèse des nanoparticules, en utilisant un solvant de

synthèse comprenant un mélange d'éthylène glycol méthacrylate phosphate, d'acide phosphorique et d'une amine.

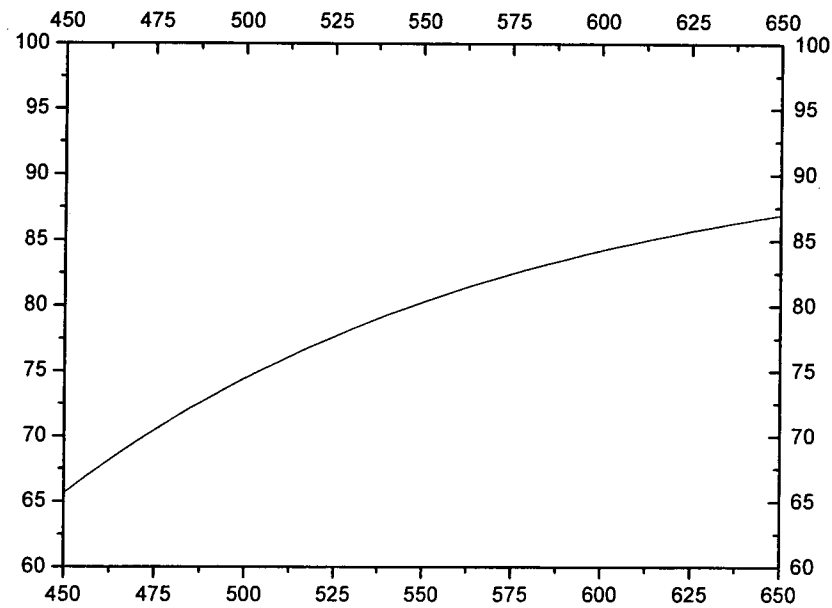


Figure 1

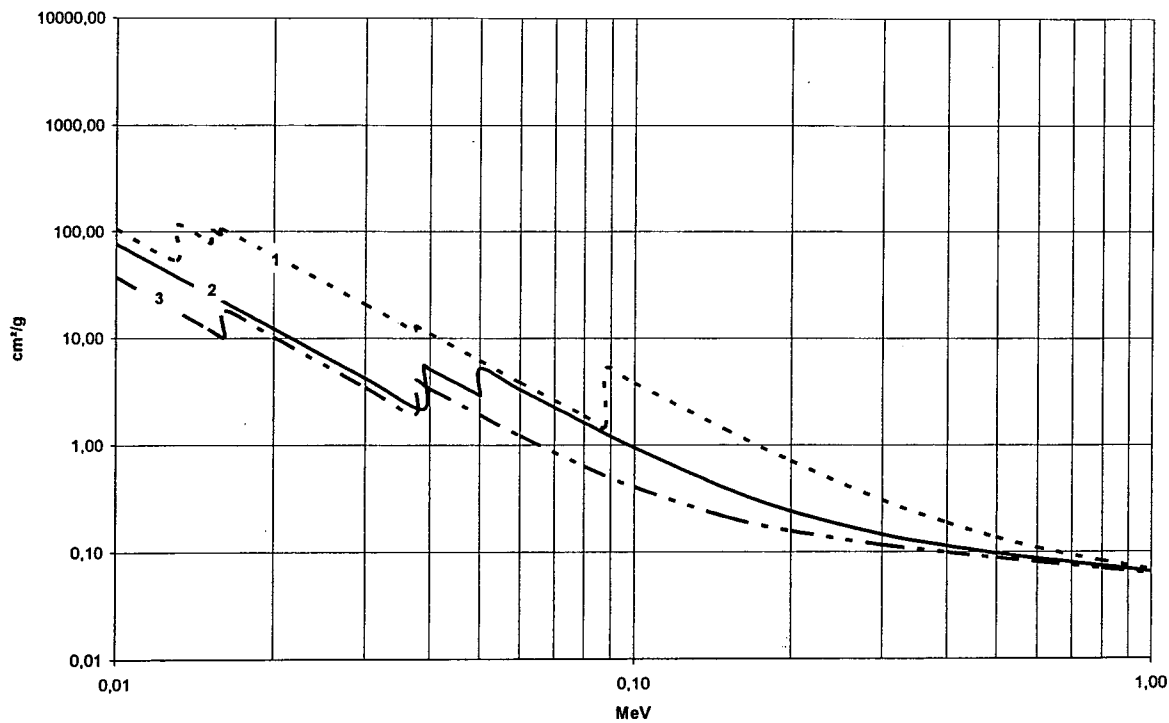


Figure 2

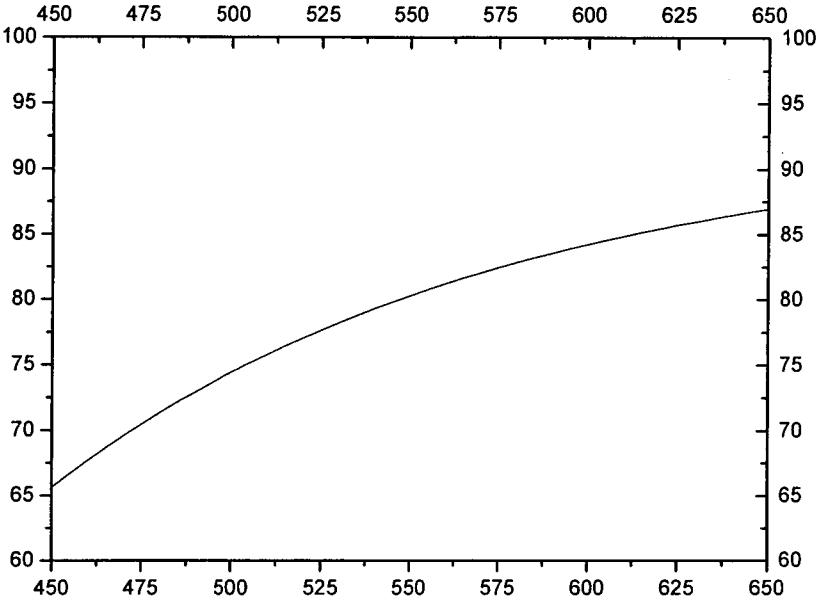


Figure 3

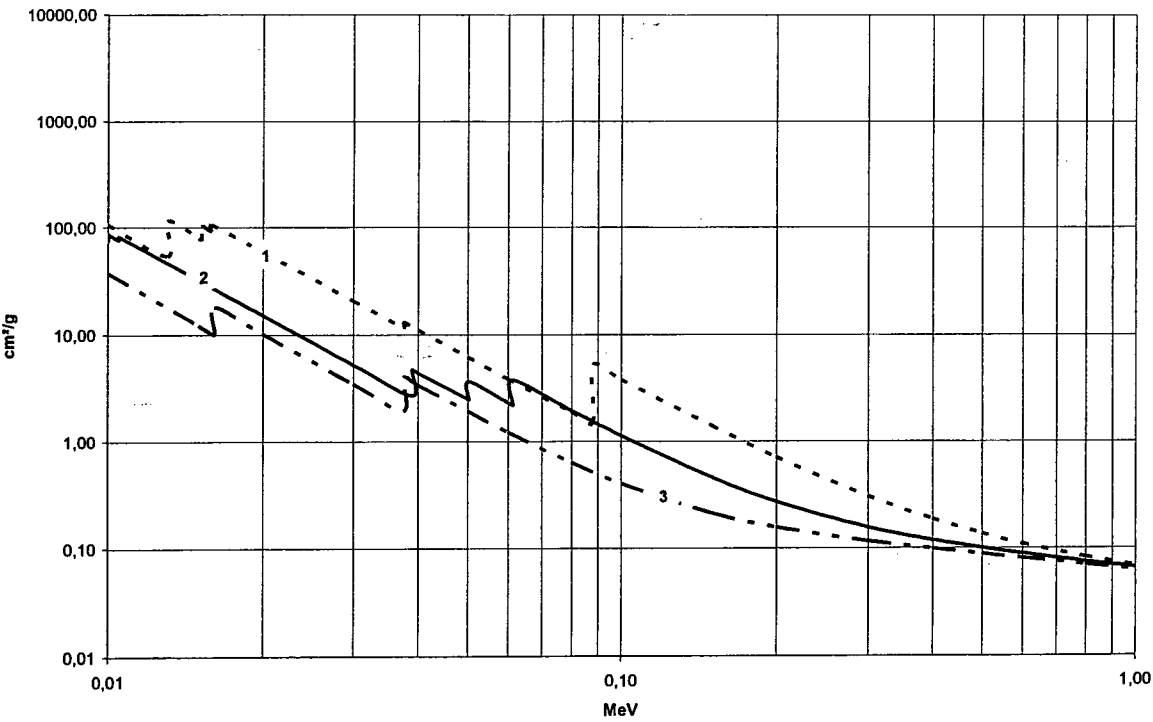


Figure 4

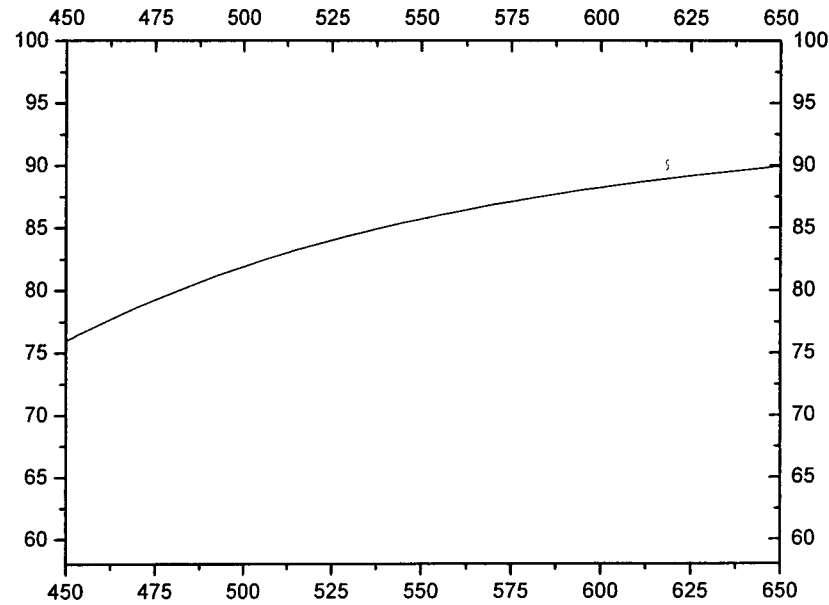


Figure 5

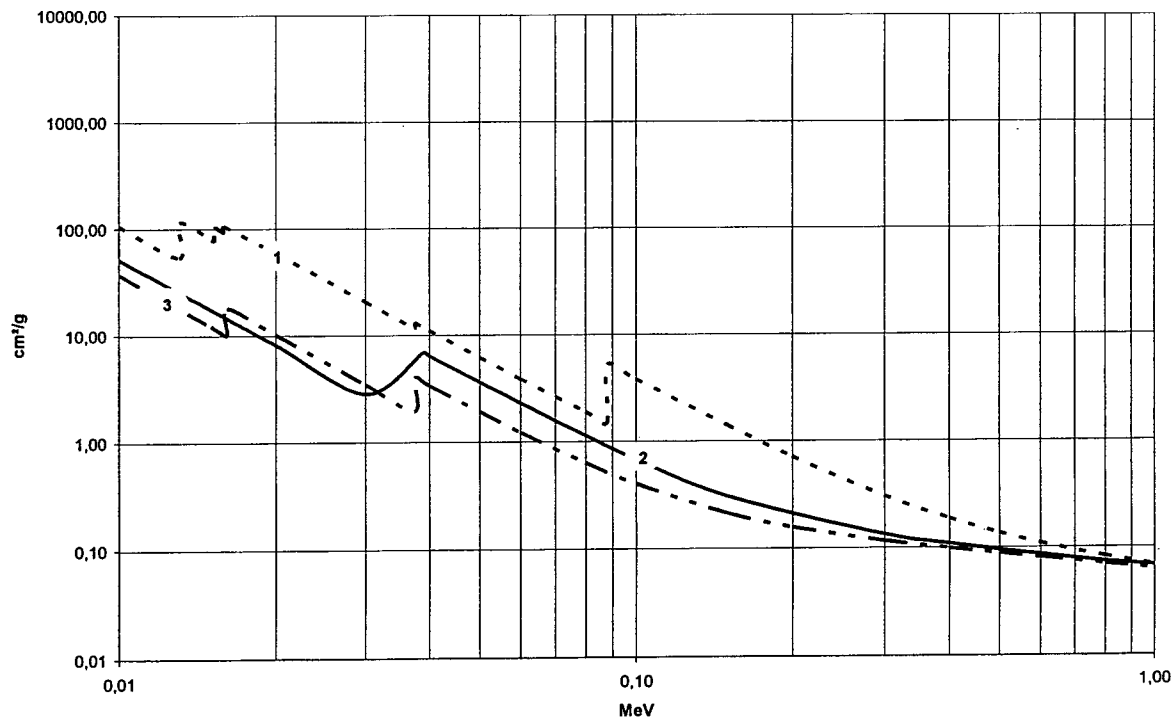


Figure 6

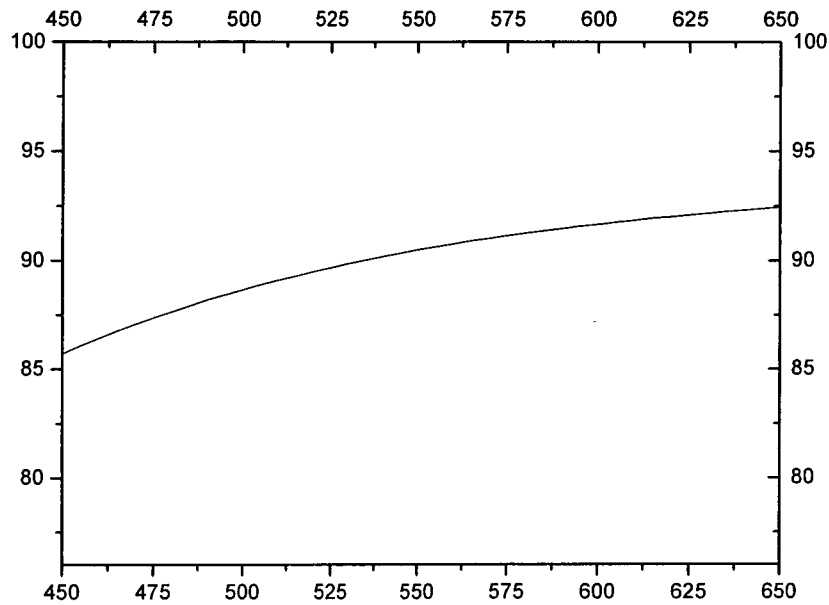


Figure 7

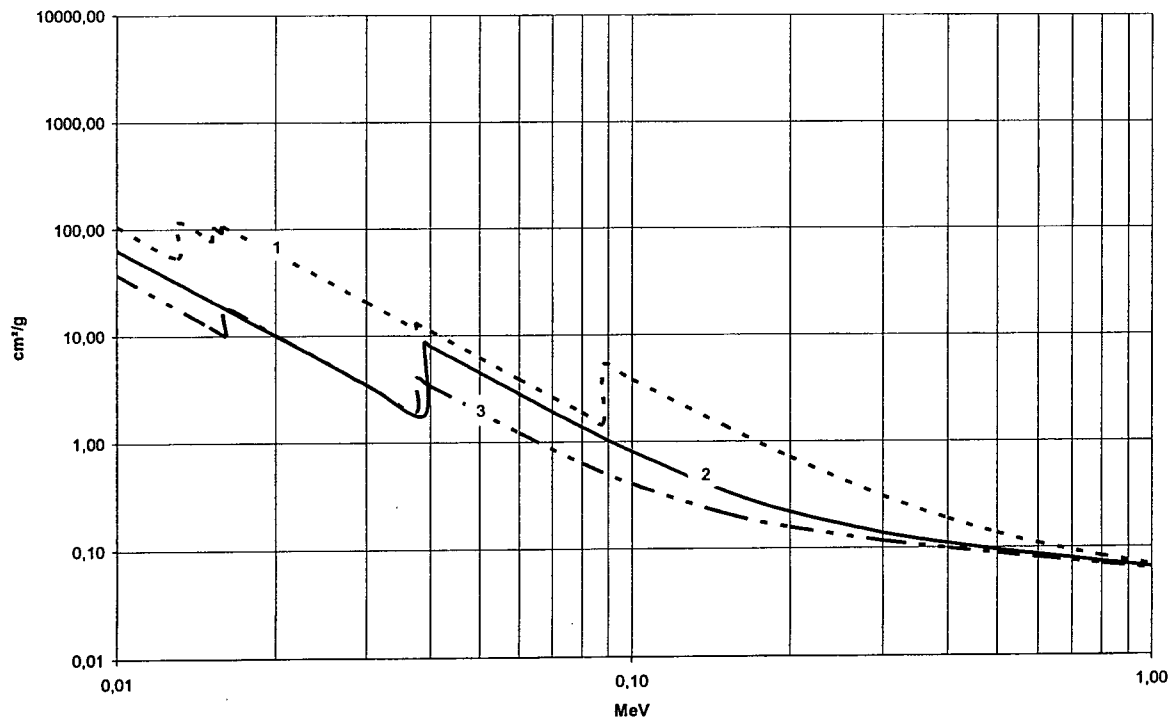


Figure 8

5/5

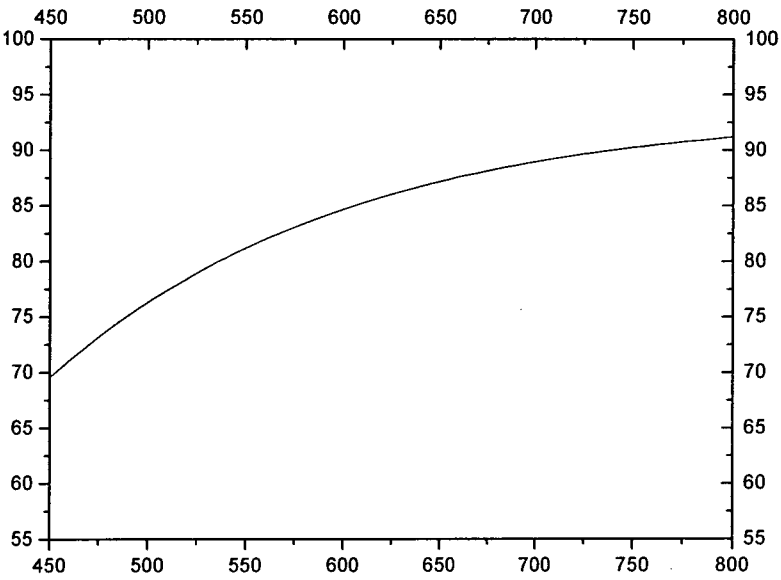


Figure 9

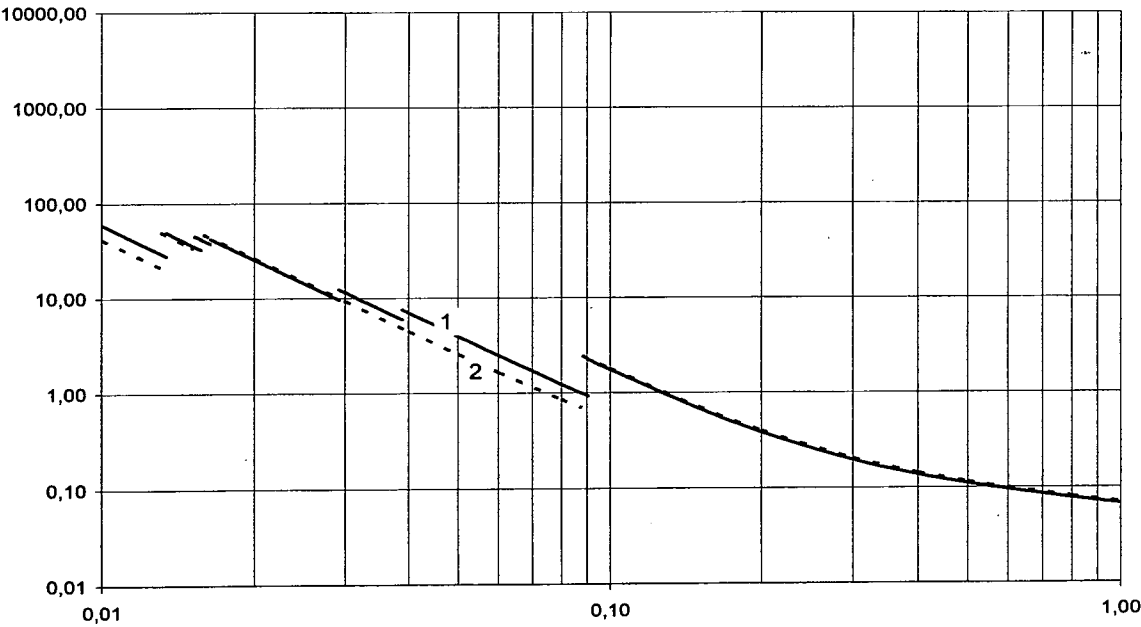


Figure 10