

(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
15 février 2007 (15.02.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/017586 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07F 7/00 (2006.01) C07F 19/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/001903

(22) Date de dépôt international : 4 août 2006 (04.08.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0508383 5 août 2005 (05.08.2005) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange,
F-75016 Paris (FR). UCBL UNIVERSITE CLAUDE
BERNARD DE LYON 1 [FR/FR]; 43, boulevard du 11
Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne Cedex (FR).

(72) Inventeur: HUBERT-PFALZGRAF, Liliane, Georgette
(décédé).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : DANIELE,
Stéphane [FR/FR]; Résidence Bleu Mandarine, 12, rue
Spreafico, F-69100 Villeurbanne (FR).

(74) Mandataires : MYON, Gérard etc.; CABINET
LAVOIX, 62, rue de Bonnel, F-69448 Lyon Cedex 03
(FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: MINERAL/ORGANIC COMPOSITE MATERIAL

(54) Titre : MATERIAU MIXTE MINERAL/ORGANIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a composite material comprising nanoparticles of at least one metal derivative and at least one type of carboxylic and/or sulfonic acid derivative organic compound chemically bound in a covalent manner with said nanoparticles by means of at least one carboxylic and/or sulfonic function.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un matériau mixte comprenant : des nanoparticules d'au moins un dérivé métallique et au moins un composé organique dérivé d'acide carboxylique et/ou sulfonique, lié chimiquement de manière covalente auxdites nanoparticules par l'intermédiaire d'au moins une fonction carboxylique et/ou sulfonique.



WO 2007/017586 A1

Matériau mixte minéral/organique

5

[0001] L'invention a pour objet un matériau mixte comprenant des nanoparticules d'au moins un dérivé métallique, lesdites nanoparticules étant greffées par des dérivés d'acides organiques carboxyliques ou sulfoniques.

10

[0002] Les matériaux mixtes « minéral/organique » présentent un intérêt sans cesse grandissant dans de nombreux domaines.

15

[0003] Divers travaux de recherches publiés dans les articles scientifiques montrent l'importance de ces matériaux mixtes et certains proposent déjà des procédés de préparation spécifiques pour un matériau mixte particulier. À ce titre, on peut citer par exemple les travaux de D. C. Schnitzler et coll. (*Chem. Mater.*, **15**, (2003), 4658-4665) dans lesquels il est question de nanoparticules hybrides (Ti, Sn)O₂ sur lesquelles est adsorbée de l'aniline qui est ensuite polymérisée sous sa forme émeraude conductrice.

20

[0004] Le procédé de préparation par la voie sol-gel décrite par S. Daniele et coll. (*J. Mater. Chem.*, **13**, (2003), 342-346) est un procédé particulièrement bien adapté à la synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane.

25

[0005] Les inventeurs ont maintenant découvert qu'il est possible de préparer des nanoparticules de dérivé métallique, par exemple d'oxyde de titane, sur lesquelles sont greffées, de manière covalente, des composés organiques de type acide carboxylique et/ou acide sulfonique, en particulier des acides carboxyliques et/ou sulfoniques connus pour leur propriétés intrinsèques de d'agent protecteur contre les radiations ultraviolettes, dénommés ci-après « filtres solaires organiques ».

30

[0006] Ainsi, la présente invention concerne tout d'abord un matériau mixte comprenant :

- des nanoparticules d'au moins un dérivé métallique et
- au moins un composé organique dérivé d'acide carboxylique et/ou sulfonique, lié chimiquement de manière covalente auxdites nanoparticules par l'intermédiaire d'au moins une fonction carboxylique et/ou sulfonique.

[0007] Dans le matériau mixte selon l'invention, le dérivé métallique doit pouvoir se présenter sous une forme permettant la création d'une ou plusieurs liaisons de covalence avec le dérivé d'acide carboxylique et/ou sulfonique.

[0008] De manière générale, ledit dérivé d'acide est lié chimiquement de manière covalente audit dérivé métallique.

[0009] Ainsi, le dérivé métallique est avantageusement un métal sous forme oxydée ou réduite, de préférence sous forme oxydée. Par forme oxydée ou réduite, on entend principalement que le métal ne se trouve pas essentiellement sous la forme d'atome zéro-valent. Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, le dérivé métallique est un oxyde métallique.

[0010] Selon les applications envisagées pour le matériau mixte de l'invention, on préfère que ledit dérivé métallique ne soit pas toxique ni pour l'homme ni pour l'environnement. On préfère également que le dérivé métallique possède des propriétés semi-conductrices, et en particulier qu'il soit apte à absorber le rayonnement ultraviolet.

[0011] Ainsi le métal dudit dérivé métallique utilisable dans les matériaux mixtes selon la présente invention est de préférence choisi dans le groupe constitué par le titane, le zinc, l'étain, le cérium, le zirconium et le cuivre, et leurs mélanges, de préférence dans le groupe constitué par le titane, le zinc, l'étain, le cérium, et leurs mélanges.

[0012] Selon un mode de réalisation préféré, le dérivé métallique est un oxyde métallique, et est notamment choisi parmi le dioxyde de titane (TiO_2), le monoxyde de zinc (ZnO), le dioxyde d'étain (SnO_2), les oxydes de cérium (Ce_2O_3 et CeO_2), l'oxyde de zirconium (ZrO_2), les oxydes de cuivre (CuO et Cu_2O), et leurs mélanges.

De manière tout à fait préférée, le dérivé métallique contient du titane sous sa forme oxydée, dioxyde de titane (TiO_2).

[0013] On préfère en outre les dérivés métalliques présentant des propriétés semi-conductrices. Ainsi, par exemple, parmi les oxydes précités, le dioxyde de titane (TiO_2), le monoxyde de zinc (ZnO), le dioxyde d'étain (SnO_2) et le dioxyde de cérium (CeO_2), et leurs mélanges présentent de telles propriétés semi-conductrices et représentent des dérivés métalliques préférés.

[0014] Le composé organique greffé sur les nanoparticules est un acide, sel ou ester, répondant à la formule :

R''-A-Y

dans laquelle

R'' représente un radical hydrocarboné comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi oxygène, azote, soufre, phosphore, bore et sélénium ;

5 A-Y représente un groupement carboxylique COOY ou sulfonique SO₃Y, où Y est choisi parmi :

- un atome d'hydrogène ;

- un cation provenant d'une amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou encore un cation ammonium ;

10 - un cation d'un métal alcalin d'un métal alcalino-terreux du tableau périodique ;

- un cation d'un élément de transition des groupes 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 et 12 du tableau périodique ou un cation d'un élément des groupes 13, 14, 15 et 16 du tableau périodique ou un cation d'un élément de la série des lanthanides du tableau périodique, à savoir Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu ; et

15 - un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé linéaire, ramifié ou cyclique, comportant de 1 à 30 atomes de carbone.

[0015] Par « dérivé d'acide », on entend, dans la présente invention, le composé organique tel que défini ci-dessus (acide, sel ou ester) possédant au moins une fonction acide carboxylique COOY et/ou au moins une fonction acide sulfonique SO₃Y, dont au moins un atome Y est absent.

[0016] On préfère en outre que le composé organique comportant au moins une fonction carboxylique et/ou sulfonique comporte en outre au moins un noyau aromatique. De préférence encore, au moins une fonction acide carboxylique et/ou fonction acide sulfonique est portée par au moins un noyau aromatique.

25 [0017] Ainsi, les composés organiques utilisables pour les matériaux mixtes de la présente invention sont avantageusement choisis parmi tout composé organique comprenant au moins une fonction acide carboxylique et/ou au moins une fonction acide sulfonique, éventuellement sous forme de sel ou d'ester, et, à titre d'exemple on peut citer les acides carboxyliques, les acides sulfoniques, mais aussi les acides précités comportant également d'autres groupements fonctionnels, comme les
30 acides aminés, naturels ou non naturels, les acides aminosulfoniques, les céto-acides carboxyliques et/ou sulfoniques, les hydroxy-acides carboxyliques

et/ou sulfoniques, et autres, qu'ils soient linéaires, ramifiés, cycliques, saturés, insaturés, et/ou aromatiques.

[0018] On préfère en outre que le composé organique comprenant au moins une fonction acide carboxylique et/ou au moins une fonction acide sulfonique possède au moins 4 atomes de carbone, de préférence encore au moins 5 atomes de carbone, plus préférentiellement au moins 6 atomes de carbone, avantageusement au moins 7 atomes de carbone, et de manière tout à fait préférée au moins 8 atomes de carbone.

[0019] Selon un mode de réalisation de l'invention, les nanoparticules de dérivés métalliques sont greffées par un composé organique connu pour ses propriétés intrinsèques d'agent bloquant / absorbant les rayonnements ultraviolets, généralement connus sous la dénomination de « filtre solaire organique ». En particulier, les filtres solaires concernés sont tous les composés organiques possédant au moins une fonction acide carboxylique et/ou au moins une fonction acide sulfonique et absorbant le rayonnement UV dans la gamme de longueurs d'onde allant généralement de 250 nm à 400 nm, sans que ceci constitue toutefois une limite.

[0020] À titre d'exemple de filtres solaires organiques convenables pour la présente invention, on peut citer à titre non limitatif les composés vendus sous les dénominations commerciales PABA (acide *para*-aminobenzoïque), Uvinul MS-40[®] (acide 5-benzoyl-4-hydroxy-2-méthoxybenzènesulfonique), Eusolex 232[®] (acide 2-phénylbenzimidazole-5-sulfonique), Mexoryl SL[®] (acide 3,3'-(1,4-phénylidène-diméthylidène)bis-(7,7-diméthyl-2-oxobicyclo[2,2,1]hept-1-yl-méthane-sulfonique) et ses sels), Mexoryl SX[®] (acide α -(oxo-2-bornylidène-3)-toluène-4-sulfonique et ses sels), Parsol 340[®] (2-cyano-3,3-diphénylacrylate de 2-éthylhexyle), le 4-méthoxycinnamate d'octyle), Uvinul P-25 (4-aminobenzoate d'éthyle éthoxylé), et autres filtres analogues.

[0021] On préfère tout particulièrement les filtres solaires suivants :

- PABA ou acide *para*-aminobenzoïque ;
- Eusolex 232[®] ou acide 2-phénylbenzimidazole-5-sulfonique ; et
- Uvinul MS-40[®] ou acide 5-benzoyl-4-hydroxy-2-méthoxybenzènesulfonique.

[0022] Selon un aspect tout particulièrement préféré de la présente invention, le matériau mixte selon la présente invention comprend des nanoparticules de

dioxyde de titane greffées de manière covalente par au moins un dérivé d'un acide carboxylique et/ou sulfonique, par l'intermédiaire d'au moins une fonction carboxylique et/ou sulfonique.

[0023] En particulier, le matériau mixte selon la présente invention comprend des nanoparticules de dioxyde de titane greffées de manière covalente par au moins un dérivé d'un acide carboxylique et/ou sulfonique, par l'intermédiaire d'au moins une fonction carboxylique et/ou sulfonique, le dit acide étant choisi dans le groupe constitué par l'acide *para*-aminobenzoïque, l'acide 5-benzoyl-4-hydroxy-2-méthoxybenzènesulfonique, l'acide 2-phénylbenzimidazole-5-sulfonique, ainsi que leurs sels ou esters.

[0024] Il doit être néanmoins compris que dans le matériau mixte de l'invention l'ensemble des atomes métalliques peuvent être liés à au moins un dérivé d'acide carboxylique et/ou sulfonique, ou bien que seulement quelques uns des atomes métalliques de la nanoparticule peuvent être liés chimiquement à au moins un dérivé d'acide carboxylique et/ou sulfonique, les autres atomes métalliques, non liés chimiquement à un composé organique, étant alors présents dans la nanoparticule sous forme oxydée et/ou réduite, de préférence sous forme oxydée, de préférence encore sous forme d'oxyde. Par forme oxydée et/ou réduite, on entend principalement que le métal ne se trouve pas essentiellement sous la forme d'atome zéro-valent.

[0025] Schématiquement, et de manière théorique, le matériau mixte se présente sous la forme de nanoparticules de dérivé métallique à la surface desquelles est greffé au moins un dérivé d'acide carboxylique et/ou sulfonique, en particulier les nanoparticules présentent une surface essentiellement recouverte desdits dérivés liés chimiquement auxdites nanoparticules de dérivés métalliques.

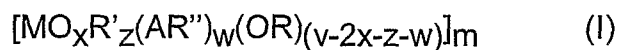
[0026] Ainsi, le matériau mixte selon l'invention se présente sous la forme de particules de dérivé métallique, toutes fonctionnalisées par au moins un dérivé d'acide carboxylique et/ou sulfonique, et éventuellement à l'état cristallin, les dites particules présentant une granulométrie moyenne de l'ordre du nanomètre à quelques dizaines de nanomètres, de préférence une granulométrie comprise entre 1 nm et 50 nm, de préférence encore entre 1 nm et 30 nm, plus préférentiellement entre 1 nm et 20 nm, avantageusement entre 2 nm et 10 nm.

[0027] Il doit être également compris que les dits dérivés d'acide carboxylique et/ou sulfonique sont greffés sur la surface des nanoparticules, et néanmoins peuvent être également inclus dans la nanoparticule elle-même.

[0028] Les nanoparticules du matériau mixte selon la présente invention peuvent être notamment obtenues au moyen du procédé de préparation décrit dans la suite de la présente description, et par exemple selon un procédé analogue à celui décrit par S. Daniele et coll. (*J. Mater. Chem.*, **13**, (2003), 342-346).

[0029] Ainsi, et selon un autre objet de la présente invention, le matériau mixte selon la présente invention peut avantageusement être obtenu par polymérisation inorganique (voie sol-gel), en une seule étape, d'au moins un précurseur hydrolysable d'au moins un métal, modifié par au moins un acide carboxylique et/ou sulfonique tel qu'il vient d'être défini.

[0030] Par précurseur hydrolysable d'un métal, on entend par exemple les alcoxydes, les amidures ou les halogénures d'un ou plusieurs des métaux décrits plus haut, en particulier des métaux dont les formes oxydées présentent des propriétés semi-conductrices. De préférence, les précurseurs sont choisis parmi les alcoxydes de métaux, de préférence encore les alcoxydes répondant à la formule (I) suivante :

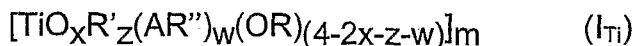


dans laquelle :

- M représente un atome de métal avantageusement choisi parmi le titane, le zinc, le cérium, le zirconium et le cuivre ;
- O représente l'atome d'oxygène ;
- v représente la valence du métal M ;
- x est un nombre supérieur ou égal à zéro et inférieur à v/2 ; ($0 \leq x < v/2$) ;
- z est un nombre supérieur ou égal à zéro et inférieur à v ; ($0 \leq z < v$) ;
- w est un nombre supérieur à zéro et inférieur ou égal à v ; ($0 < w \leq v$) ;
- m est le taux d'oligomérisation du précurseur de formule (I) et représente un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 100, bornes incluses ;
- 2x + z + w ≤ v ;
- A représente un groupe CO₂ ou SO₃ ;

- R est choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, un radical cycloalkyle substitué ou non substitué comportant de 3 à 9 atomes de carbone endocycliques, et un radical aryle substitué ou non substitué comportant de 6 à 10 atomes ;
- 5 - R' représente un atome d'halogène choisi parmi fluor, chlore, brome, iode et astate, ou représente le groupe hydroxyle ; et
- R'' représente un radical hydrocarboné comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi oxygène, azote, soufre, phosphore, bore et sélénium.

10 **[0031]** Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, le métal est le titane. Le composé de formule (I) devient le composé de formule (I_{Ti}) suivante :



dans laquelle :

- 15 - x est un nombre supérieur ou égal à zéro et inférieur à 2 ; ($0 \leq x < 2$) ;
- z est un nombre supérieur ou égal à zéro et inférieur à 4 ; ($0 \leq z < 4$) ;
- w est un nombre supérieur à zéro et inférieur ou égal à 4 ; ($0 < w \leq 4$) ;
- $2x + z + w \leq 4$; et
- O, m, R, R' et R'' sont tels que définis précédemment ;

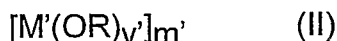
20 **[0032]** Selon une variante avantageuse, la polymérisation inorganique d'au moins un précurseur hydrolysable de formule (I) et/ou (I_{Ti}) peut être réalisée en présence d'un autre composé hydrolysable, par exemple alcoxyde, amidure ou halogénure, tel que défini précédemment, éventuellement non modifié par un composé organique, et en particulier, d'un autre composé métallique hydrolysable ne

25 comportant pas de résidu d'acide carboxylique et/ou sulfonique.

[0033] La polymérisation inorganique (ou encore hydrolyse) simultanée de précurseurs modifiés par au moins un acide carboxylique et/ou sulfonique et de précurseurs « purs » (c'est-à-dire non modifiés), selon le procédé de l'invention, permettent de moduler la densité de composés organiques en surface de la

30 nanoparticule métallique.

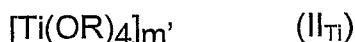
[0034] À titre d'exemple, et de manière non limitative, la polymérisation inorganique d'au moins un précurseur hydrolysable de formule (I) peut être réalisé en présence d'un autre composé hydrolysable de formule (II) suivante :



dans laquelle :

- M' représente un atome de métal identique ou différent de M, choisi parmi le titane, le zinc, le cérium, le zirconium et le cuivre ;
- 5 - m' est le taux d'oligomérisation du composé (II) et représente un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 100, bornes incluses ;
- v' représente la valence du métal M' ; et
- R est choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30
10 atomes de carbone, un radical cycloalkyle substitué ou non substitué comportant de 3 à 9 atomes de carbone endocycliques, et un radical aryle substitué ou non substitué comportant de 6 à 10 atomes ;

[0035] Lorsque le métal est le titane, le composé de formule (II) devient le composé de formule (II_{Ti}) suivante :



dans laquelle R et m' sont tels que définis précédemment.

[0036] La polymérisation inorganique indiquée ci-dessus peut être conduite en milieu hydro-organique, ou majoritairement ou purement aqueux. L'intérêt d'opérer en milieu purement aqueux est uniquement guidé par un souci de respect des
20 réglementations et des orientations actuelles en matière de protection de l'environnement et de toxicité, notamment lorsque le matériau mixte de l'invention est susceptible d'être au contact d'organismes vivants, végétaux, animaux ou humains.

[0037] Lorsqu'un solvant organique est présent (polymérisation inorganique en milieu hydro-organique), celui-ci est avantageusement choisi parmi les alcools, de
25 préférence les mono-alcools, et par exemple parmi le méthanol, l'éthanol, le *n*-propanol, l'*iso*-propanol, le *n*-butanol, l'*iso*-butanol et le *tert*-butanol et leurs mélanges en toutes proportions.

[0038] Cette liste n'est nullement limitative et d'autres solvants peuvent être utilisés,
30 tels que les hydrocarbures insaturés, par exemple le toluène, les hydrocarbures saturés, par exemple l'hexane, les éthers aliphatiques ou les éthers cycliques, par exemple le diéthyléther ou le tétrahydrofurane, ainsi que les solvants de type

diméthylformamide ou diméthylsulfoxyde. Des mélanges de deux ou plusieurs des solvants indiqués ici peuvent également être utilisés.

[0039] Selon un mode de réalisation préféré du procédé, la polymérisation inorganique est réalisée en présence d'au moins un sel ionique. Les sels ioniques appropriés peuvent être choisis parmi les nitrates, les halogénures, les sulfates ou encore les phosphates d'alcalins, d'alcalino-terreux ou d'ammonium et leurs mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions. À titre d'exemple, et de manière non limitative, le sel ionique peut être choisi parmi le nitrate de potassium, le bromure de lithium, le sulfate de magnésium, et le bromure de tétra-*n*-butylammonium. Un sel ionique préféré est le bromure de tétra-*n*-butylammonium.

[0040] La quantité de sel ionique utilisé peut varier dans de larges proportions, et est de généralement comprise entre 0,5% et 20% en poids, de préférence entre 1% et 10% en poids, par rapport au précurseur métallique de départ.

[0041] La réaction de polymérisation inorganique s'effectue par mise en contact d'au moins un précurseur hydrolysable de métal modifié par au moins un acide carboxylique et/ou sulfonique tel que précédemment défini, éventuellement en présence d'un autre précurseur hydrolysable non modifié, avec de l'eau ou un mélange eau/solvant.

[0042] La quantité d'eau nécessaire pour la réaction de polymérisation inorganique peut également varier dans de larges proportions et, en règle générale, on emploie 100 mL d'eau pour une quantité de précurseur(s) métallique(s) comprise entre 0,1 g et 10 g. La quantité de solvant organique ou de mélange de solvants organiques est généralement comprise entre 0% et 20% en poids par rapport à la quantité d'eau utilisée.

[0043] La réaction de polymérisation inorganique est généralement conduite à une valeur de pH comprise entre 4 et 8, plus généralement entre 5 et 7.

[0044] Cette polymérisation inorganique peut être conduite à température ambiante ou encore à une température comprise entre la température ambiante et la température de reflux du milieu réactionnel, par exemple à une température comprise entre 15°C et 150°C, avantageusement entre 25°C et 130°C, de préférence entre 80°C et 120°C, de préférence environ 100°C.

[0045] Le chauffage du milieu réactionnel n'est cependant pas nécessaire mais favorise la formation des particules nanométriques sous forme cristallisée, plutôt que sous forme amorphe, c'est-à-dire que le matériau mixte obtenu présente des bandes de diffraction sous rayonnement X.

5 [0046] La réaction de polymérisation inorganique est généralement conduite à pression atmosphérique normale, pendant une durée variant de quelques dizaines de minutes à quelques heures, généralement entre une et trois heures, par exemple deux heures.

10 [0047] Le solide est extrait du milieu réactionnel, selon des techniques classiques connues de l'homme du métier, par exemple par centrifugation, lavé, rincé, puis séché.

15 [0048] Cette réaction de polymérisation permet d'obtenir, en une seule étape et dans des conditions très douces, un solide prêt à l'emploi, généralement cristallisé, sous forme de particules nanométriques, et fonctionnalisé, c'est-à-dire auquel est lié chimiquement, par liaison de covalence (ou co-ordination), au moins un dérivé d'un acide carboxylique et/ou sulfonique.

20 [0049] Ce matériau mixte est ainsi obtenu de manière très économique en une seule étape et en milieu aqueux ou hydro-organique, à partir de précurseurs métalliques modifiés aisément accessibles, et notamment à partir d'alcoxydes modifiés par un ou plusieurs acides carboxyliques et/ou sulfoniques, sels ou esters, de formule R''-A-Y, tels que définis précédemment. Il doit être compris que lorsque l'acide carboxylique et/ou sulfonique est sous forme d'ester, (Y étant un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé linéaire, ramifié ou cyclique, comportant de 1 à 30 atomes de carbone), celui-ci doit préalablement être hydrolysé en acide ou en sel, selon des techniques d'hydrolyse classiques connues de l'homme du métier.

25 [0050] Lesdits précurseurs métalliques sont connus, disponibles dans le commerce, ou aisément synthétisés à partir de modes opératoires connus provenant d'ouvrages classiques de chimie, de publications, de brevets, des « Chemical Abstracts » ou encore de l'Internet.

30 [0051] En outre, le matériau mixte selon l'invention possède un taux de fonctionnalisation élevé et un accrochage efficace, par liaison de covalence, du dérivé d'acide carboxylique et/ou sulfonique, et donc une meilleure stabilité dans tout milieu dont le pH est compris entre 2 et 10.

[0052] Par « taux de fonctionnalisation », on entend le rapport pondéral composant organique/composant minéral du matériau mixte. Ce taux de fonctionnalisation est généralement compris entre 0,1% et 30%, de préférence entre 0,5% et 20%, avantageusement entre 1% et 15%, par exemple entre 1,5% et 10%.

[0053] Le matériau mixte selon l'invention se présente sous forme de particules nanométriques telles qu'elles viennent d'être définies et possèdent l'avantage de présenter une dispersion compatible avec la plupart des applications envisagées. En effet une bonne dispersion des nanoparticules est représentative d'un faible taux d'agrégation des nanoparticules entre elles, ainsi qu'une granulométrie d'agrégats relativement faible.

[0054] Généralement, on note pour les matériaux mixtes de la présente invention, une granulométrie d'agrégats comprise entre 100 nm et 3000 nm, le plus souvent entre 150 nm et 2500 nm, en particulier entre 160 nm et 2200 nm pour des taux de fonctionnalisation allant d'environ 1,5% à 8%.

[0055] Les inventeurs ont en outre montré que la dispersion varie en fonction du taux de fonctionnalisation défini *supra*, ainsi que de la nature du composé organique greffé sur les nanoparticules.

[0056] Le matériau mixte de la présente invention convient à de nombreux domaines d'utilisation, tels que, et sans être limités à ceux-ci, la synthèse chimique organique et/ou inorganique, l'industrie pharmaceutique, le diagnostic médical, l'imagerie médicale, la cosmétique, le domaines des revêtements, encres, peintures, etc.

[0057] Par exemple, le matériau mixte selon la présente invention peut être utilisé en tant qu'agent protecteur contre le rayonnement ultraviolet dans des produits cosmétiques protecteurs du rayonnement solaire.

[0058] Les exemples qui suivent sont donnés à titre purement illustratif et n'ont pas de caractère limitatif.

Exemple 1 : Préparation d'un matériau mixte TiO_2 /acide *para*-aminobenzoïqueÀ partir de *para*-aminobenzoate tri-isopropoxyde de titane en milieu aqueux

5	$[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]_m$	0,9 g
	Bromure de tétra- <i>n</i> -butylammonium ($\text{N}^n\text{Bu}_4\text{Br}$)	0,08 g
	Eau (H_2O)	50 g

10 **[0059]** Le $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]_m$ est obtenu par réaction équimolaire entre le tétra-isopropoxyde de titane $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$ et l'acide *para*-aminobenzoïque ($\text{HO}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, PABA). L'indice *m* correspond au nombre de précurseurs impliqués dans une maille cristalline.

15 **[0060]** On additionne le $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]_m$ dans la solution aqueuse de $\text{N}^n\text{Bu}_4\text{Br}$ portée à reflux et on agite en maintenant le reflux pendant 2 heures. Le solide est récupéré par centrifugation puis lavé à l'eau et à l'éthanol. Après séchage à 70°C pendant 20 heures le matériau est prêt à l'emploi. Le matériau présente un taux de fonctionnalisation de 7,6% en poids.

Exemple 2 : Préparation d'un matériau mixte TiO_2 /PABA

20 À partir de *para*-aminobenzoate tri-isopropoxyde de titane en milieu hydro-organique majoritairement aqueux en présence d'alcoxyde de titane

	$[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]_m$	0,13 g
	tétra-isopropoxyde de titane $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]_m$	6,75 g
25	Bromure de tétra- <i>n</i> -butylammonium ($\text{N}^n\text{Bu}_4\text{Br}$)	0,8 g
	Isopropanol (HOC_3H_7)	6,0 g
	Eau (H_2O)	75,0 g

30 **[0061]** On additionne la solution d'isopropanol comprenant $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]_m + [\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]_m$ dans la solution aqueuse de $\text{N}^n\text{Bu}_4\text{Br}$ portée à reflux et on agite en maintenant le reflux pendant 3 heures. Le solide est récupéré par centrifugation puis lavé à l'eau et à l'éthanol. Après séchage à 70°C

pendant 20 heures le matériau est prêt à emploi. Le matériau présente un taux de fonctionnalisation de 1,5% en poids.

Exemple 3 : Préparation d'un matériau mixte TiO_2 /Uvinul MS 40[®]

5 À partir de 5-benzoyl-4-hydroxy-2-méthoxybenzène sulfonate-tri-isopropoxyde de titane en milieu aqueux

	$[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S})]_m$	0,18 g
	Bromure de tétra- <i>n</i> -butylammonium ($\text{N}^n\text{Bu}_4\text{Br}$)	0,01 g
10	Eau (H_2O)	50,00 g

[0062] Le $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S})]_m$ est obtenu par réaction équimolaire entre le tétra-isopropoxyde de titane $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]_m$ et l'acide 5-benzoyl-4-hydroxy-2-méthoxybenzène sulfonique (Uvinul MS 40[®]).

15 **[0063]** On additionne le $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S})]_m$ dans la solution aqueuse de $\text{N}^n\text{Bu}_4\text{Br}$ portée à reflux et on agite en maintenant le reflux pendant 2 heures. Le solide est récupéré par centrifugation puis lavé à l'eau et à l'éthanol. Après séchage à 70°C pendant 20 heures le matériau est prêt à l'emploi.

20 **Exemple 4 : Préparation d'un matériau mixte TiO_2 /Uvinul MS 40[®]**

À partir de 5-benzoyl-4-hydroxy-2-méthoxybenzène sulfonate-tri-isopropoxyde de titane en milieu hydro-organique majoritairement aqueux en présence d'alcoxyde de titane

25	$[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S})]_m$	0,1 g
	tétra-isopropoxyde de titane $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]_m$	0,8 g
	Bromure de tétra- <i>n</i> -butylammonium ($\text{N}^n\text{Bu}_4\text{Br}$)	0,1 g
	Isopropanol (HOC_3H_7)	6,0 g
	Eau (H_2O)	75,0 g

30

[0064] On additionne la solution d'isopropanol comprenant $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S})]_m + [\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]_m$ dans la solution aqueuse de $\text{N}^n\text{Bu}_4\text{Br}$ portée à reflux et on agite en maintenant le reflux pendant 3 heures. Le solide est

recupéré par centrifugation puis lavé à l'eau et à l'éthanol Après séchage à 70°C pendant 20 heures le matériau est prêt à l'emploi.

[0065] Tous ces matériaux ont été caractérisés de façon univoque par analyses
5 élémentaires, spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier et UV-visible, diffraction des rayons X sur poudre, microscopie électronique à transmission et spectroscopie photoélectronique.

[0066] La description ci-après, en référence aux figures annexées, permet de
10 mieux comprendre l'objet de l'invention. Les différentes variantes décrites ci après, lorsqu'elles ne s'excluent pas l'une de l'autre, peuvent être combinées.

[0067] La **Figure 1** est un spectre infra-rouge à transformée de Fourier d'un
matériau mixte de nanoparticules de titane greffées par Uvinul MS-40® (acide
15 5-benzoyl-4-hydroxy-2-méthoxybenzènesulfonique).

[0068] La **Figure 2** est un spectre de diffraction des rayons X sur un matériau mixte
de nanoparticules de titane greffées par l'acide *para*-aminobenzoïque (PABA).

[0069] La **Figure 3** est un spectre de diffraction des rayons X sur un matériau mixte
20 de nanoparticules de titane greffées par Uvinul MS-40® (acide 5-benzoyl-4-hydroxy-2-méthoxybenzènesulfonique).

REVENDICATIONS

- 5 **1.** Matériau mixte comprenant :
- des nanoparticules d'au moins un dérivé métallique et
 - au moins un composé organique dérivé d'acide carboxylique et/ou sulfonique, lié chimiquement de manière covalente auxdites nanoparticules par l'intermédiaire d'au moins une fonction carboxylique et/ou sulfonique.

10

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit dérivé d'acide est lié chimiquement de manière covalente audit dérivé métallique.

15 **3.** Matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le dérivé métallique est un métal sous forme oxydée ou réduite, de préférence sous forme oxydée.

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dérivé métallique est un oxyde métallique.

20

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dérivé métallique possède des propriétés semi-conductrices.

25 **6.** Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal dudit dérivé métallique est choisi dans le groupe constitué par le titane, le zinc, l'étain, le cérium, le zirconium et le cuivre, et leurs mélanges, de préférence dans le groupe constitué par le titane, le zinc, l'étain, le cérium, et leurs mélanges.

30

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dérivé métallique est un oxyde métallique choisi parmi le dioxyde de titane (TiO₂), le monoxyde de zinc (ZnO), le dioxyde d'étain (SnO₂), les

oxydes de cérium (Ce_2O_3 et CeO_2), l'oxyde de zirconium (ZrO_2), les oxydes de cuivre (CuO et Cu_2O), et leurs mélanges, de préférence le dérivé métallique contient du titane sous sa forme oxydée, dioxyde de titane (TiO_2).

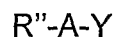
5 **8.** Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nanoparticules présentent une granulométrie moyenne comprise entre 1 nm et 50 nm, de préférence encore entre 1 nm et 30 nm, plus préférentiellement entre 1 nm et 20 nm, avantageusement entre 2 nm et 10 nm.

10 **9.** Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le taux de fonctionnalisation est compris entre 0,1% et 30%, de préférence entre 0,5% et 20%, avantageusement entre 1% et 15%, par exemple entre 1,5% et 10% en poids de composant organique par rapport au composant minéral.

15 **10.** Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nanoparticules sont sous forme cristallisée.

20 **11.** Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit composé organique est choisi parmi tout composé organique linéaire, ramifié, cyclique, saturé, insaturé, et/ou aromatique comprenant au moins une fonction acide carboxylique et/ou au moins une fonction acide sulfonique, et de préférence parmi les acides carboxyliques et les acides sulfoniques comportant éventuellement d'autres groupements fonctionnels.

25 **12.** Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit composé organique est un acide, sel ou ester, répondant à la formule :



30 dans laquelle

R'' représente un radical hydrocarboné comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi oxygène, azote, soufre, phosphore, bore et sélénium ;

A-Y représente un groupement carboxylique COOY ou sulfonique SO₃Y, où Y est choisi parmi :

- un atome d'hydrogène ;
- un cation provenant d'une amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou encore un cation ammonium ;
- un cation d'un métal alcalin d'un métal alcalino-terreux du tableau périodique ; et
- un cation d'un élément de transition des groupes 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 et 12 du tableau périodique ou un cation d'un élément des groupes 13, 14, 15 et 16 du tableau périodique ou un cation d'un élément de la série des lanthanides du tableau périodique, à savoir Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu ; et
- un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé linéaire, ramifié ou cyclique, comportant de 1 à 30 atomes de carbone.

13. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit composé organique est un filtre solaire choisi parmi l'acide *para*-aminobenzoïque, l'acide 5-benzoyl-4-hydroxy-2-méthoxybenzène-sulfonique, l'acide 2-phénylbenzimidazole-5-sulfonique, l'acide 3,3'-(1,4-phénylidènediméthylidène)bis-(7,7-diméthyl-2-oxobicyclo[2,2,1]hept-1-yl-méthanesulfonique) et ses sels, l'acide α -(oxo-2-bornylidène-3)-toluène-4-sulfonique et ses sels, le 2-cyano-3,3-diphénylacrylate de 2-éthylhexyle, le 4-méthoxycinnamate d'octyle), et le 4-aminobenzoate d'éthyle éthoxylé.

14. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit composé organique comporte au moins un noyau aromatique, et, de préférence, au moins une fonction acide carboxylique et/ou fonction acide sulfonique dudit composé organique est portée par au moins un noyau aromatique.

15. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend des nanoparticules de dioxyde de titane à la surface desquelles est greffé de manière covalente au moins un dérivé d'acide carboxylique et/ou d'acide sulfonique par l'intermédiaire d'au moins une fonction carboxylique et/ou sulfonique.

16. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend des nanoparticules de dioxyde de titane à la surface desquelles est greffé de manière covalente au moins un dérivé d'acide
 5 carboxylique et/ou d'acide sulfonique par l'intermédiaire d'au moins une fonction carboxylique et/ou sulfonique, ledit acide étant choisi dans le groupe constitué par l'acide *para*-aminobenzoïque, l'acide 5-benzoyl-4-hydroxy-2-méthoxybenzène-sulfonique, l'acide 2-phénylbenzimidazole-5-sulfonique, ainsi que leurs sels ou esters, acceptables sur le plan cosmétique.

10

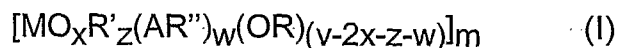
17. Procédé de préparation d'un matériau comprenant des nanoparticules d'un métal et au moins un composé organique dérivé d'acide carboxylique et/ou sulfonique, selon l'une quelconque des revendications précédentes, par polymérisation inorganique d'au moins un précurseur hydrolysable d'un métal
 15 modifié par au moins un acide carboxylique et/ou sulfonique, mis en présence d'eau ou d'un mélange eau/solvant.

15

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel ledit précurseur est choisi parmi les alcoxydes, les amidures et les halogénures dudit métal, et de préférence
 20 le précurseur est un alcoxyde dudit métal.

20

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel ledit précurseur répond à la formule (I) suivante :



25 dans laquelle :

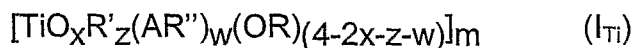
- M représente un atome de métal avantageusement choisi parmi le titane, le zinc, le cérium, le zirconium et le cuivre ;
- O représente l'atome d'oxygène ;
- v représente la valence du métal M ;
- x est un nombre supérieur ou égal à zéro et inférieur à v/2 ; ($0 \leq x < v/2$) ;
- z est un nombre supérieur ou égal à zéro et inférieur à v ; ($0 \leq z < v$) ;
- w est un nombre supérieur à zéro et inférieur ou égal à v ; ($0 < w \leq v$) ;

30

- m est le taux d'oligomérisation du précurseur de formule (I) et représente un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 100, bornes incluses ;
- $2x + z + w \leq v$;
- 5 - A représente un groupe CO_2 ou SO_3 ;
- R est choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, un radical cycloalkyle substitué ou non substitué comportant de 3 à 9 atomes de carbone endocycliques, et un radical aryle substitué ou non substitué comportant de 6 à 10 atomes ;
- 10 - R' représente un atome d'halogène choisi parmi fluor, chlore, brome, iode et astate, ou représente le groupe hydroxyle ; et
- R'' représente un radical hydrocarboné comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi oxygène, azote, soufre, phosphore, bore et sélénium.

15

20. Procédé selon la revendication 18, dans lequel ledit précurseur répond à la formule (I_{Ti}) suivante :



dans laquelle :

20

- x est un nombre supérieur ou égal à zéro et inférieur à 2 ; ($0 \leq x < 2$) ;
- z est un nombre supérieur ou égal à zéro et inférieur à 4 ; ($0 \leq z < 4$) ;
- w est un nombre supérieur à zéro et inférieur ou égal à 4 ; ($0 < w \leq 4$) ;
- $2x + z + w \leq 4$; et
- O, m, R, R' et R'' sont tels que définis dans la revendication 15.

25

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, dans lequel la polymérisation inorganique d'au moins un précurseur hydrolysable de formule (I) ou de formule (I_{Ti}) est réalisée en présence d'un autre composé métallique hydrolysable, éventuellement non modifié par un composé organique.

30

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, caractérisé en ce que la polymérisation inorganique est réalisé en présence d'au moins un sel ionique, présent en une quantité comprise entre 0,5% et 20% en poids, de

préférence entre 1% et 10% en poids, par rapport au précurseur métallique de départ.

- 5 **23.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 22, caractérisé en ce que la polymérisation inorganique est conduite à une température comprise entre la température ambiante et la température de reflux du milieu réactionnel, par exemple à une température comprise entre 15°C et 150°C, avantageusement entre 25°C et 130°C, de préférence entre 80°C et 120°C, de préférence environ 100°C.

1/2

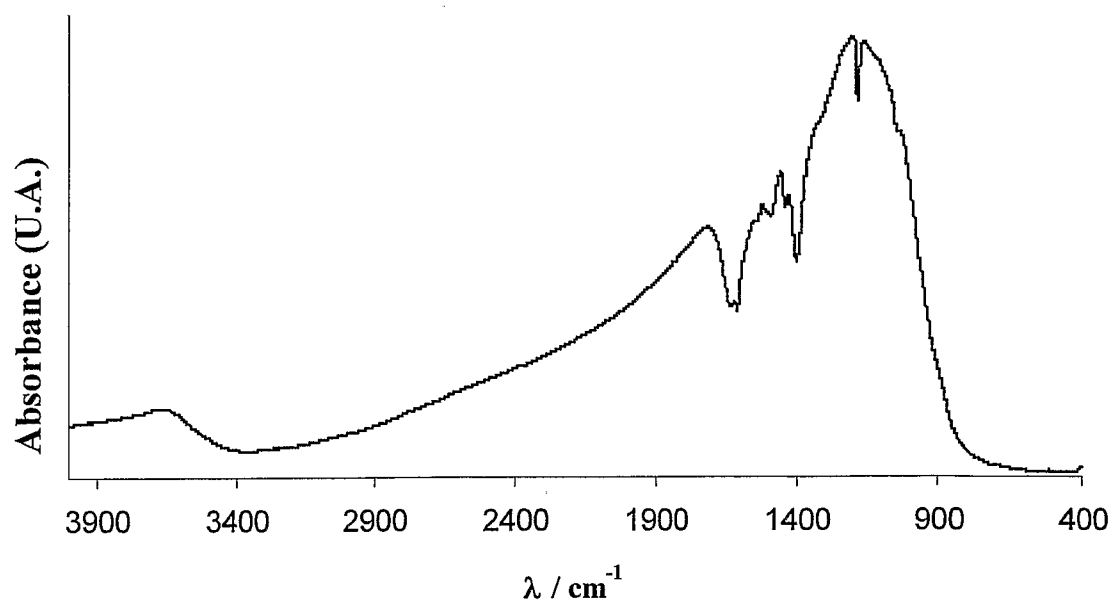


Figure 1

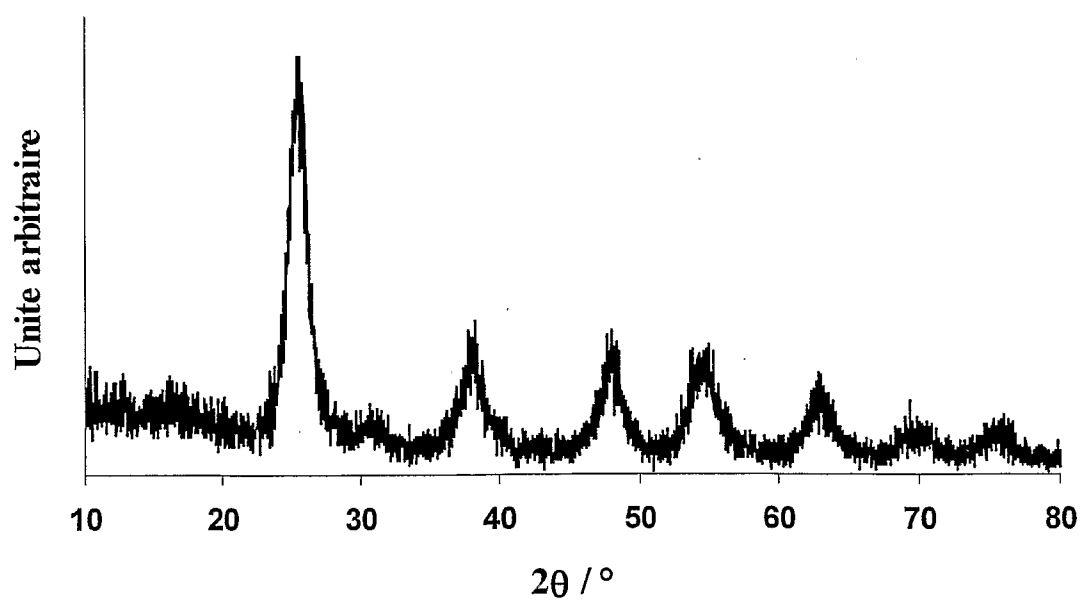


Figure 2

2/2

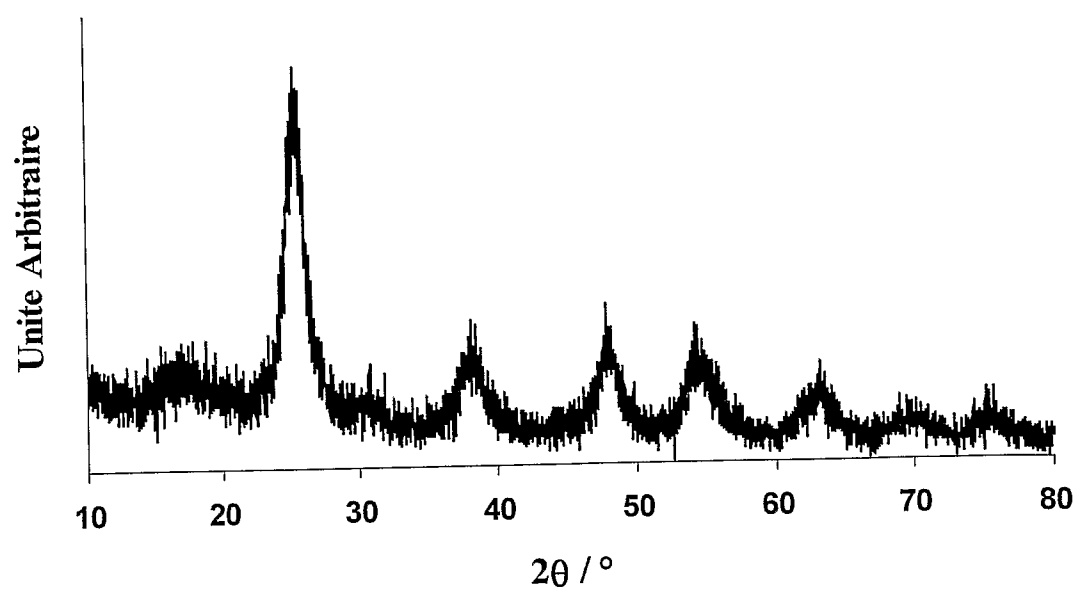


Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2006/001903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07F7/00 C07F19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93/21127 A (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMBH) 28 October 1993 (1993-10-28) the whole document	1-6, 8-12
P, X	WO 2005/094156 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; ANDRE, VALERIE; RIEGER, JENS; DEBUS, HEIDRUN) 13 October 2005 (2005-10-13) the whole document	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January 2007

Date of mailing of the international search report

22/01/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, Bert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2006/001903

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9321127	A	28-10-1993	DE	4212633 A1	21-10-1993
			EP	0636111 A1	01-02-1995
			JP	3569785 B2	29-09-2004
			JP	7505359 T	15-06-1995
			US	5593781 A	14-01-1997
WO 2005094156	A	13-10-2005	AU	2005227690 A1	13-10-2005
			CA	2558788 A1	13-10-2005

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07F7/00 C07F19/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 93/21127 A (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMBH) 28 octobre 1993 (1993-10-28) le document en entier -----	1-6,8-12
P,X	WO 2005/094156 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; ANDRE, VALERIE; RIEGER, JENS; DEBUS, HEIDRUN) 13 octobre 2005 (2005-10-13) le document en entier -----	1-12
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe * Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
15 janvier 2007		22/01/2007
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Rinkel, Bert

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2006/001903

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 9321127	A	28-10-1993	DE	4212633 A1	21-10-1993
			EP	0636111 A1	01-02-1995
			JP	3569785 B2	29-09-2004
			JP	7505359 T	15-06-1995
			US	5593781 A	14-01-1997
WO 2005094156	A	13-10-2005	AU	2005227690 A1	13-10-2005
			CA	2558788 A1	13-10-2005