



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 36632 B1** (51) Cl. internationale : **H01F 1/34; C04B 35/26**
- (43) Date de publication : **29.07.2016**

-
- (21) N° Dépôt : **36632**
- (22) Date de Dépôt : **30.12.2013**
- (71) Demandeur(s) : **MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE, INNOVATION & RESEARCH, 303 Business Center Technopolis RabarShore 11000 Rabat-Salé (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **Mohamed HAMEDOUN**
- (74) Mandataire : **ABDELHAQ AMMANI**

-
- (54) Titre : **NANOPARTICULES CORE SHELL A BASE DE FERRITES OXYDES PIROVSKITES ET POLYMERS**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fabrication de nano-ferrites-oxyde (core) a base de Fer, Cobalt et Manganese ($\text{Co-MnFe}_2\text{O}_4$) pour l'application hyperthermie magnétique. Les ferrites-oxyde prepares sous forme de nanoparticules mono-dispersées et une taille entre 12 et 15 nm. Ces nano-ferrites ont de propriétés magnétiques innovante pour Papplication hyperthermie magnétique ; une température de transition supérieure a 300 K, un moment de saturation supérieur a 60 emu/ g et un champ coercitive supérieur a 800 Oe.

Nanoparticules core-shell à base de ferrites, oxydes, pirovskites et polymers

Abrégé :

La présente invention concerne un procédé de fabrication de nano-ferrites-oxyde (core) à base de Fer, Cobalt et Manganese ($\text{Co-MnFe}_2\text{O}_4$) pour l'application hyperthermie magnétique. Les ferrites-oxyde préparés sous forme de nanoparticules mono-dispersées et une taille entre 12 et 15 nm. Ces nano-ferrites ont de propriétés magnétiques innovante pour l'application hyperthermie magnétique ; une température de transition supérieure à 300 K, un moment de saturation supérieur à 60 emu/g et un champ coercitive supérieur à 800 Oe.

Nanoparticules core-shell à base de ferrites, oxydes, pérovskites et polymers**Domaine de l'invention:**

La présente invention se rapporte au domaine du core-shell, en particulier elle a pour objet la fabrication des nano ferrites oxydes (core), qui peuvent être utilisés pour l'application hyperthermie magnétique.

Description de l'état de l'art:

Une des limitations de l'hyperthermie magnétique est le faible pouvoir chauffant des nanoparticules magnétiques usuelles à cause du fait que les caractéristiques super paramagnétique des nanoparticules utilisées ne sont pas optimales. Les premières tentatives de nanoparticules, à une température de Curie modulée pour cette application, en hyperthermie ont été faites avec des grenats du type $Y_3Fe_5-xAl_xO_{12}$ [1], des alliages cuivre-nickel ($Cu_{1-x}Ni_x$) [2], des ferrites de cobalt ($Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$) [3], des ferrites de manganèse ($Mn_{1-x}Zn_x(Fe_{2-y}Gd_y)O_4$) [4,5], des ferrites de strontium[5], ou encore des pérovskites de manganèse[6] ($La_{1-x}M_xMnO_3$ où M est un alcalino-terreux, un alcalin ou encore un métal noble).

Description de l'invention :

La présente invention vise le développement d'un procédé pour la fabrication des nanomatériaux pour l'application hyperthermie magnétique. Les paramètres essentiels qui caractérisent les nano ferrites pour cette application sont:

- ⊙ Taille \approx 12-15 nm : Cette taille minimale facilite le passage au travers des barrières biologiques, mais surtout évite aux particules d'être éliminées par les systèmes de défense de l'organisme.
- ⊙ Mono dispersé : les propriétés physico-chimiques isotropes.
- ⊙ Propriétés magnétiques : une très forte aimantation à saturation et champ coercitif, ces propriétés vont permettre de maximiser les puissances de chauffe obtenues.
- ⊙ Stabilité: Les propriétés du cœur actif de la particule, optimisées pour cette application, doivent être protégées de toute dégradation et notamment de toute oxydation par une surface protectrice adaptée.
- ⊙ La Température de Curie (TC) proche des températures d'utilisation visées : Au-delà de cette TC le matériau perd ses propriétés magnétiques et par conséquent ne produirait plus d'échauffement.

L'étape de ce procédé destiné à la fabriquer les nanoparticules par une nouvelle technique à partir des précurseurs sous forme nitrates $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Cette technique consiste à dissoudre premièrement les précurseurs, en proportions stœchiométriques, dans un solvant organique (éthanol absolu) et agite à température ambiante pendant 10 min et deuxièmement une quantité d'acide citrique est solubilisé dans l'éthanol avec un rapport de (1 :1) pendant 10 min. Les deux solutions sont mélangées progressivement sous agitation, en suite le mélange réactionnel est soumis à un traitement de signification à une température de 60 °C pendant 1 h. Après un vieillissement de 2h, le résultat de traitement est séché à une température de 100 °C afin d'éliminer toute matière organique. La poudre obtenue est calcinée à 400 °C pendant 6h.

Description détaillée des figures :

La figure 1 montre le spectre des Rayon-X des nanoferrites-oxyde Fer, Cobalt et Manganèse ($\text{Co-MnFe}_2\text{O}_4$) calciné à 400°C pendant 6h. Les pics montrent l'existence d'une seule phase. Les positions et les intensités relatives à tous les pics indiquent que la structure cristalline des produits favorise la formation de la phase cubique sous forme nano, aucune autre phase d'impureté n'est observée.

La figure 2 montre la variation de l'aimantation, M (emu/g), en fonction du champ magnétique appliqué, H , à 5K pour les ferrites CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and MnFe_2O_4 nanoparticules.

La figure 3 montre la variation de l'aimantation, M (emu/g), en fonction du champ magnétique appliqué, H , à 300K pour les ferrites CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and MnFe_2O_4 nanoparticules.

La figure 4 montre le comportement de l'aimantation M (emu/g) en fonction de la température pour Co-Mn nanoferrites, dans un champ appliqué de 500Oe. A partir de cette courbe on peut voir que l'aimantation, dans la gamme de température 200-600K, augmente fortement avec la baisse de la température.

La Figure 5 montre le comportement de *ZFC* et *FC* pour les systèmes CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et MnFe_2O_4 nanoparticules dans un champ appliqué de 500Oe.

La Figure 6 montre le comportement de la susceptibilité (partie imaginaire $\chi''(\text{T})$) vs température pour les systèmes CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et MnFe_2O_4 nanoparticules sous différentes fréquences 100, 500 et 1000 Hz.

Référence

- [1] Grasset F., Mornet S., Demourgues A., Portier J., Bonnet J., Vekris A., Duguet E. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001. 234(3), p. 409.
- [2] Chatterjee J., Bettge M., Haik Y., Chen C.J. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005. 293(1), p. 303 . Proceedings of the Fifth International Conference on Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers.
- [3] Kuznetsov A., Leontiev V., Brukvin V., Vorozhtsov G., Kogan B., Shlyakhtin O., Yunin A., Tsybin O., Kuznetsov O. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007. 311(1 SPEC. ISS.), p. 197.
- [4] Giri J., Ray A., Dasgupta S., Datta D., Bahadur D. *Bio-Medical Materials and Engineering*, 2003. 13(4), p. 387.
- [5] Brusentsova T., Brusentsov N., Kuznetsov V., Nikiforov V. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005. 293(1), p. 298.
- [6] Veverka P., Knizek K., Pollert E., Bohacek J., Vasseur S., Duguet E., Portier J. a. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007. 309(1), p. 106.

Revendications : *modifiées*

- 1- Procédé de fabrication de nano-ferrites-oxyde à base de Fer, Cobalt et Manganèse de formule $\text{Co-MnFe}_2\text{O}_4$, qui se présente sous forme de nanoparticules mono-dispersées et de tailles entre 12 et 15 nm, caractérisé en ce qu'il permet de synthétiser des nanoferrites qui ont les propriétés magnétiques suivantes :
 - une température de transition (T_c) supérieure à 300 K,
 - un moment de saturation (M_s) supérieur à 60 emu/g à 300 K
 - et un champ coercitif (H_c) supérieur à 800 Oe. à 300 K
- 2- Les nano-ferrites-oxyde superparamagnétique selon la revendication 1 à basse température (5K) ont les propriétés magnétiques suivantes :
 - un moment de saturation (M_s) supérieur à 65 emu/g
 - et un champ coercitif (H_c) supérieur à 15 000 Oe.
- 3- Les nano-ferrites-oxyde superparamagnétique selon les revendications 1 et 2 ont une température de blocage (T_B) supérieure à 300 K.
- 4- Les nano-ferrites-oxyde superparamagnétique selon les revendications 1 à 3 ont une constante d'anisotropie effective magnétique (K_{eff}) supérieure à $17 \times 10^6 \text{ erg cm}^{-3}$.
- 5- Application des nano-ferrites-oxyde à base de Fer, Cobalt et Manganèse de formule $\text{Co-MnFe}_2\text{O}_4$, qui se présente sous forme de nanoparticules mono-dispersées et de tailles entre 12 et 15 nm dans le domaine des capteurs magnétoélectriques ultra sensibles pour des applications médicales.

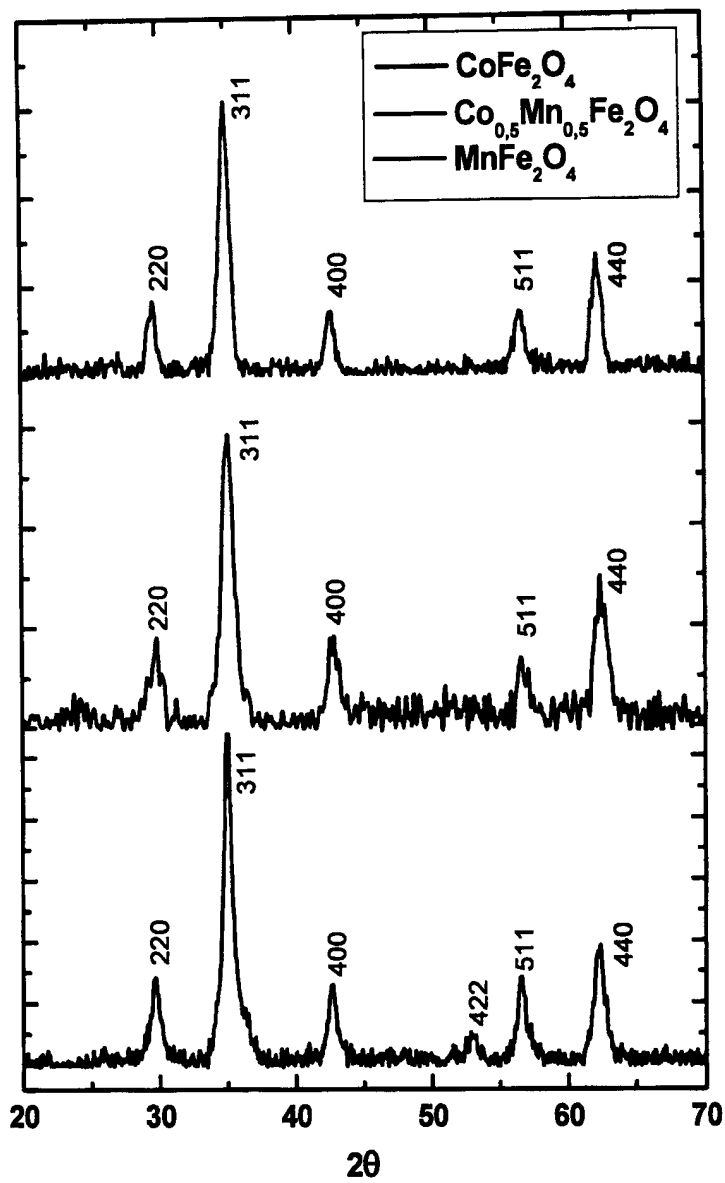
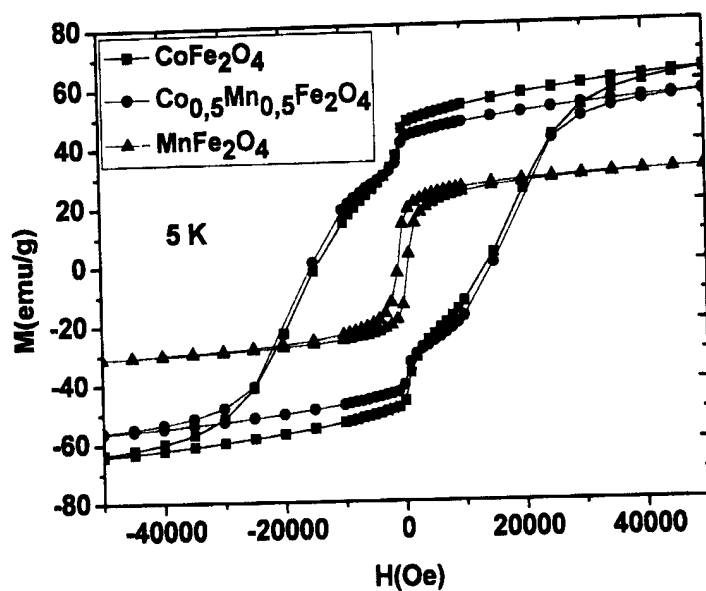
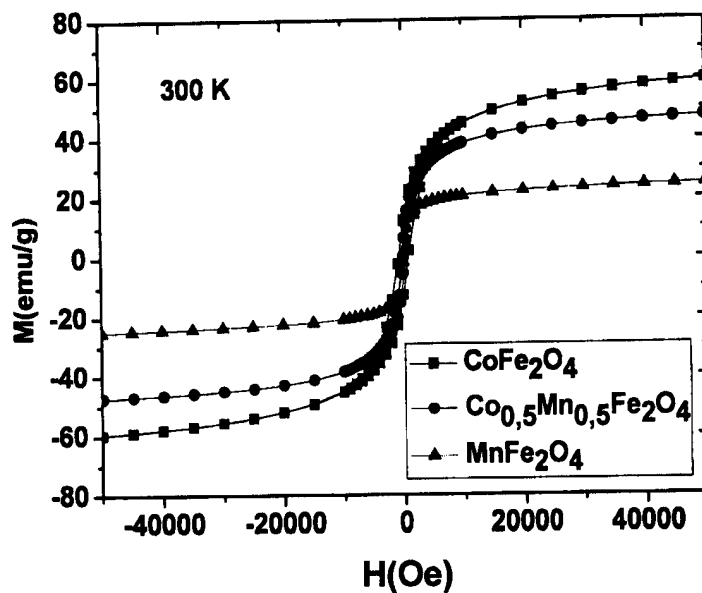


Figure 1

2/4Figure 2Figure 3

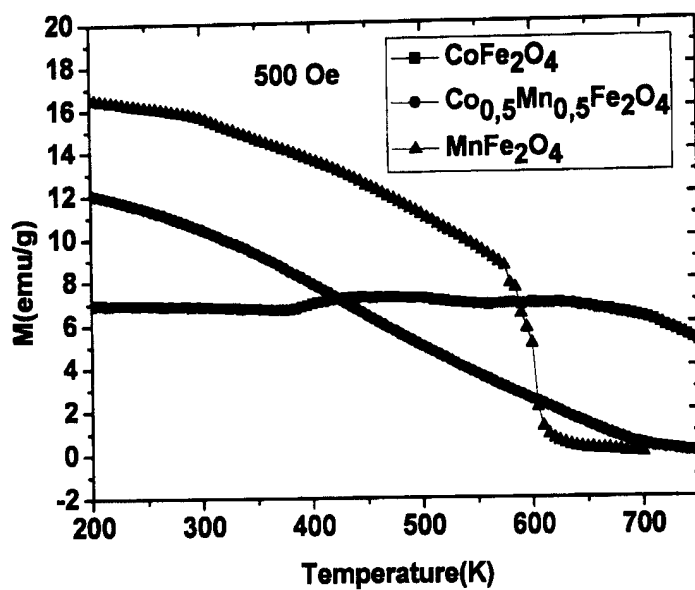


Figure 4

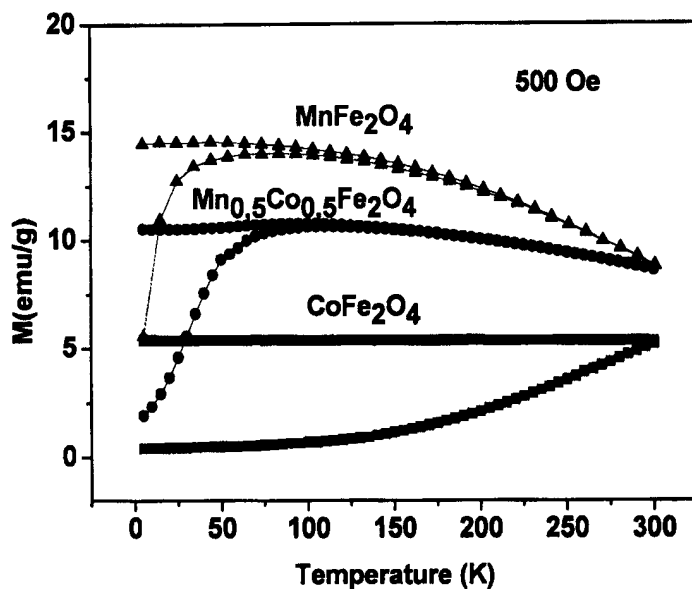


Figure 5

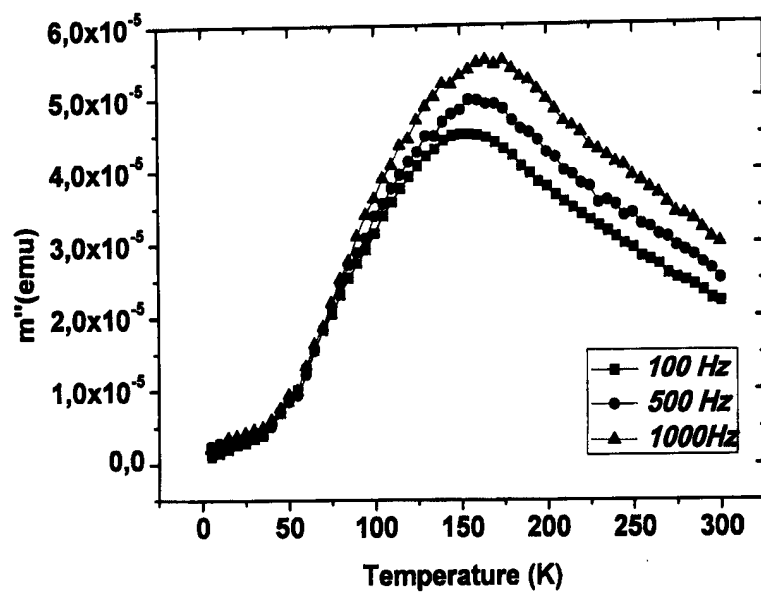


Figure 6

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION
SUR LA BREVETABILITE**

*Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13*

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 36632	Date de dépôt : 30/12/2013 ;
Déposant : MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE, INNOVATION & RESEARCH	
Intitulé de l'invention : NANOPARTICULES CORE SHELL A BASE DE FERRITES OXYDES PIROVSKITES ET POLYMERS	
Classement de l'objet de la demande : CIB : C 04B 35/26, H 01F 1/34	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 14/07/2016
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
 - Revendications
5
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
 - Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)

 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté (N)	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non

D1 : M. N. PALAMARU et Al, «The synthesis of doped manganese cobalt ferrites by auto combustion technique », JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS Vol. 10, No. 7, July 2008, p. 1853 - 1856

D2 : CN102276246

1. Nouveauté (N) :

Aucun document de l'état de l'art D1-D2 ne divulgue les caractéristiques des revendications 1-5, par conséquent, l'objet des revendications 1-5 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 divulgue (voir le document D1 entier) des ferrites à base de cobalt et manganèse de formule : $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ou $x = 0; 0.10; 0.25; 0.40; 0.60$ et 2.0 .

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le matériau nano-ferrite a des propriétés magnétiques différentes et/ou non divulgués dans D1.

Le problème à résoudre peut être considéré comme la fourniture matériaux nano-ferrites alternatifs.

La solution proposée par l'objet de la revendication 1 peut être considérée comme inventive et ce pour les raisons suivantes : les caractéristiques distinctives ne sont pas divulguées dans D1 ou D2 et l'homme de métier ne trouve aucune incitation de l'état de l'art pour modifier les nano ferrites de D1 ou de D2 pour arriver aux matériaux nano ferrites avec les propriétés magnétiques revendiquées dans la revendication 1.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

L'objet des revendications dépendantes 2-5 implique lui aussi une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.