



## (12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 37274 B1**
- (51) Cl. internationale : **C07D 277/00; C07D 277/62; C07D 277/60**
- (43) Date de publication : **31.10.2016**
- 
- (21) N° Dépôt : **37274**
- (22) Date de Dépôt : **08.08.2014**
- (71) Demandeur(s) : **MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), RUE MOHAMED EL JAZOULI, MADINAT AL IRFANE RABAT 10100 (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **BOUHfid RACHID ; Qaiss Abou el kacem ; mekhzoum mehdi mohammed ; El Mokhtar ESSASSI**
- (74) Mandataire : **ABDELHAQ AMMANI**
- 
- (54) Titre : **MATÉRIAUX NANO COMPOSITES FLUORESCENTS A BASE D'ARGILE MODIFIÉE ET APPLICATIONS.**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne un nouveau matériau nano-composite fluorescent à base de polymère et d'argile modifiée par différente gamme de surfactants dérivés de 2-styryl-benzothiazole ayant une architecture moléculaire de type donneur-accepteur' ayant à la fois des propriétés fluorescentes et une bonne stabilité thermique.

**Matériaux nano-composites fluorescents à base d'argile modifiée et applications**

31 MARS 2010

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un nouveau matériau nano-composite fluorescent à base de polymère et d'argile modifiée par différente gamme de surfactants dérivés de 2-styryl-benzothiazole ayant une architecture moléculaire de type 'donneur-accepteur' ayant à la fois des propriétés fluorescentes et une bonne stabilité thermique.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

En raison de son abondance dans la nature, sa structure particulière et sa composition chimique, l'argile a suscité un intérêt important du point de vue ingénierie et scientifiques. Les minéraux argileux sont fréquemment utilisés pour préparer des nano-composites et de nos jours beaucoup de travaux sont disponibles sur ce sujet [1-8].

L'incorporation d'argile dans des matrices polymères conduit à des nan-composites avec des propriétés améliorées telles que la stabilité dimensionnelle, résistance à la chaleur, la perméabilité aux gaz, et les propriétés mécaniques [9]. Les principales méthodes utilisées pour incorporer des additifs inorganiques dans des matrices ; la polymérisation «in-situ» et le compoundage à l'état fondu. [10]. Un facteur clé dans la préparation de nano-composites consiste à compatibiliser la matrice et la charge, ce qui affectera la nanostructure (intercalée / exfoliée) et, en conséquence, les facteurs qui contrôlent l'interface polymère/argile, contribue à la conception de systèmes pour des applications à haute valeur ajoutée. Du fait que la plupart des polymères sont hydrophobes, la modification des argiles par des surfactants ayant un groupement hydrophobe améliore l'adhésion à l'interface. L'un des procédés les plus courants de modification est l'introduction d'un sel d'ammonium ou de phosphonium, portant une fonction organique approprié, à l'intérieur de l'espace intermédiaire par une réaction d'échange de cations [11-13]. En outre, Ennajih et al. [14]

ont préparé des nouveaux nano-composites de polypropylène avec un surfactant dérivé de sel de benzimidazolium thermiquement stable utilisé pour la modification organique des argiles. Ainsi, l'évaluation des interactions argile-tensioactif-polymère pour un groupe d'agents tensioactifs stables à la chaleur et les argiles correspondant pourrait fournir une base utile pour la conception et la sélection des argiles appropriées.

Au cours des dernières décennies, la conception de matériaux aux propriétés fluorescentes a soulevé une grande attention en raison de leurs applications potentielles dans de nombreuses technologies avancées [15]. Cependant, un certain nombre de nanomatériaux fluorescents, y compris les points quantiques (QD) [16], des nanoparticules de conversion ascendante [17], des nanoparticules à base de polymères fluorescents [18,19] et des nanoparticules de silice colorant dopées (DDSNs)[20], ont été déjà rapportée dans la littérature. En revanche, les matériaux nanocomposites polymère-argile, qui contiennent des colorants organiques fluorescents intercalés dans le silicate de couches d'argile montmorillonite ont jusqu'à présent été limitée à quelques études [21]. Beaucoup de classes de colorants organiques fluorescents ont trouvé leur application en sciences et en technologie. Les plus connus, sont les xanthes, coumarines, naphtalimides, cyanines, divers aryl-azoles, acridines et phenoazines[22]. Avec ces considérations, nous avons synthétisé ci-après une série de sels colorants à base de benzothiazole avec une structure de type « push pull » ; système conjugué avec des groupements terminaux donneur et accepteur, thermiquement stable qui peut résister au cours de la fabrication et produit des nanocomposites fluorescent avec des intensités plus élevés comparant à celles des sels de benzothiazolium purs. Plusieurs de ces systèmes contenant les dérivés de benzothiazole avec une configuration donneur- $\pi$ -accepteur ont déjà été synthétisés et étudié intensivement depuis plusieurs décennies en raison de leurs applications potentielles dans l'électronique moléculaire et la fluorescence biologique sondage [23]. Actuellement, au mieux de nos connaissances, les dérivés de benzothiazole n'ont pas été appliqués comme colorants intercalés afin d'élaborer des matériaux nanocomposites polymère-argile susceptible d'avoir des propriétés fluorescentes.

### BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

Figure 1. Spectre RMN<sup>1</sup>H du surfactant **d**

Figure 2. Spectre RMN<sup>13</sup>C du surfactant **d**

Figure 3. Réaction d'échange cationique

Figure 4. Courbes de Fluorescence des MMT-cations de benzothiazolium

Figure 5. Courbes de Fluorescence des nanocomposites

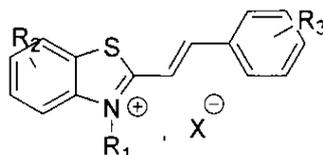
Figure 6. Courbes de Fluorescence des nanocomposites

Figure 7. Courbes de Fluorescence des nanocomposites

### DESCRIPTION DE L'INVENTION

La montmorillonite utilisée, est un produit commercial qu'est la MMT-Na (Cloisite Na<sup>+</sup>), Southern Clay Products, avec une distance interfolaire de 1.17 nm.

Plusieurs sels de benzothiazolium ont été employés dont les structures sont de structure ci-dessous :



L'effet de la fluorescence sur le polymère renforcé par l'argile, ainsi que les éventuelles interactions de la tête hydrophile du sel de benzothiazolium et la queue hydrophobe du groupement éthyle avec les feuillets d'argile sur la stabilité thermique et la distance interfolaire a été étudié.

Différentes méthodes ont été décrites dans la littérature pour préparer les sels benzothiazolium et spécifiquement les 3-éthyl-2-(*p/o*-styryle substitué) benzothiazolium iodure.

Généralement ces réactions s'effectuent en deux étapes. La première étape consiste en une réaction de quaternisation réalisée en fusion ou avec un solvant (acétonitrile). Le produit alkylé, ainsi obtenu, subit une condensation dans une seconde étape en présence de (l'éthanol ou l'acide acétique comme solvant et la pyridine ou le pipéridine comme catalyseur), avec différents benzaldéhydes aromatiques substitués.

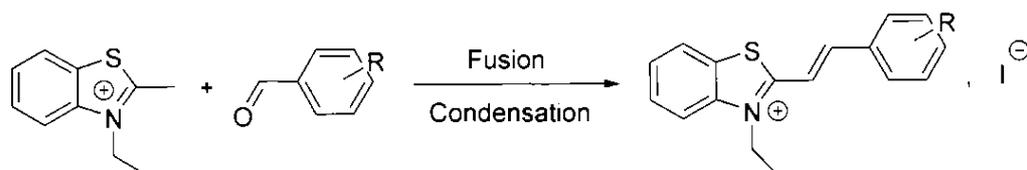
Il s'est avéré que ces différentes techniques utilisées sont longues, coûteuses, et nécessitent une purification des produits isolés avec des faibles rendements.

De notre part, nous avons obtenu les sels de benzothiazolium, en 2 étapes avec un excellent rendement et sans l'utilisation de solvant ni catalyseur.

La première étape consiste en la réaction d'alkylation ou quaternisation, faisant réagir le 2-méthylbenzothiazole avec l'iodure d'éthyle dans le diméthylformamide (DMF). La réaction est portée à reflux pendant 4 à 5 heures pour conduire à la formation du 2-méthylbenzothiazole substitué en position 1 avec un excellent rendement, (Schéma). Le protocole de cette étape est nouveau en comparaison avec la littérature.



Dans une seconde étape, le produit alkylé, ainsi obtenu, est traité par différents benzaldéhydes aromatiques substitués par réaction de fusion (sans solvant). La réaction est conduite sous agitation à reflux entre 100 et 150 °C (schéma). A la fin de la réaction un seul produit est obtenu, issu de la condensation du 3-éthyl-2-méthyl-1,3-benzothiazol-3-ium avec les benzaldéhydes correspondant, conduisant à la formation des sels benzothiazolium. Cependant telle réaction se réalise en présence de solvants et/ou catalyseurs.



Comp.	R	Comp.	R
a	4-OCH <sub>3</sub>	h	2-Cl
b	4-CH <sub>3</sub>	i	2-OH
c	4-Br	j	4-CO
d	4-Cl	k	2-F
e	2-NO <sub>2</sub>	l	4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
f	2-OCH <sub>3</sub>	m	4-F
g	4-OH	n	H

### Exemple de préparation des surfactants

Une solution de 2-méthylbenzothiazole (3,35 g, 22,45 mmol) et d'iodoéthane (12,50 g, 80,15 mmol) dans du DMF (5 ml). Le mélange a été chauffé à reflux à 90 ° C pendant 4 à 5 h. Après refroidissement, le sel désiré recueilli par filtration sous pression réduite et lavé plusieurs fois avec de l'éther diéthylique et de l'éthanol. Après un séchage sous vide. L'éther et l'éthanol ont été retirés à la fois. Le procédé a été répété une à 3 fois pour obtenir un cristal solide blanc avec un rendement de 95%.

Une solution a été agitée de 3-éthyl-2-méthyl-1,3-benzothiazolium iodure (5,61 mmol) et *p/o*-benzaldéhydes aromatiques substitués (16.83 mmol) à 100-150 °C pendant 5 à 7 h. Après la fin de la réaction, le mélange réactionnel a été refroidi lentement dans la plupart des cas se solidifie ou devient une masse semi-solide épais, le produit brut a été recristallisé avec du méthanol, lavé avec de l'éthanol absolu et séché.

Les structures des composés ont été élucidées sur la base des données spectroscopique IR, RMN<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C.

L'analyse thermogravimétrique et les dérivés des courbes des sels de benzothiazolium montrent que la décomposition se produit en 2 étapes pour les composés a-g tableau 1 sauf pour le cas du composé b où la décomposition se produit en une seule étape, tandis que la dégradation des sels se produit en 2 étapes. Ceci peut être expliqué par la présence du groupement styryle aromatiques substitué par des différents groupements. La décomposition thermique principale des surfactants se produit à partir de 228 jusqu'à 314°C (tableau 1).

**Tableau 1. Propriétés thermiques des surfactants dérivés de benzothiazolium**

Surfactants	Perte de masse à 200°C	T° de la perte de 5% en masse	T <sub>Vmax</sub> (°C) pente 1	T <sub>Vmax</sub> (°C) pente 2
a	0.83	228	241	287
b	0.71	252	260	-
c	0.56	239	245	281
d	0.27	231	241	291
e	1.37	216	228	300
f	4.36	210	230	304
g	0.56	256	272	314

T<sub>Vmax</sub> : La température à la vitesse maximale de décomposition.

Les argiles sont des minerais hydrophiles qui, par un traitement chimique peuvent être rendues organophiles, susceptibles d'être compatibles avec les polymères organiques conventionnels.

Nous avons utilisé l'échange cationique comme méthode de modification organophile. La substitution est réalisée dans un mélange eau, acétonitrile; car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions benzothiazolium au sein des galeries

interfolaires. Après filtration de la suspension et séchage de l'argile, la présence des ions benzothiazolium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats, confère à l'argile un caractère organophile. De plus, leur intercalation entre les plaquettes entraîne une légère augmentation de la distance interfolaire ceci est due à la courte chaîne du groupement éthyle, sans oublier le caractère fluorescent des sels benzothiazolium qui rend par la suite les argiles organophiles fluorescent.

La caractérisation des échantillons issus du traitement organophile de l'argile, a été réalisée en faisant appel à différentes techniques: la diffraction de rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), La spectroscopie UV-visible et la spectroscopie de fluorescence.

Des nanocomposites binaires contenant en poids (1, 2, 5%) de MMT-surfactant et de polystyrène (PS) et ont été préparés par mélange à l'état fondu, à la température de mise en œuvre de la matrice choisie.

La caractérisation des matériaux obtenus a été réalisée à travers différentes techniques : la diffraction des rayons X afin d'étudier leurs structures, l'analyse thermogravimétrique (ATG) permettra une évaluation de leurs stabilités thermiques, la spectroscopie UV-visible permettra de déterminer la longueur d'onde d'excitation et la spectroscopie de fluorescence permet d'étudier les propriétés fluorescentes.

Après avoir synthétisé des surfactants, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des argiles organophiles fluorescent, en utilisant les sels cationiques précédemment préparés, pour voir l'effet du groupement éthyle en position 1 et aussi du cation benzothiazolium sur la stabilité thermique et la distance interfolaire ( $d_{001}$ ), et l'effet de la fluorescent du colorant sur l'argile sodique. Pour cela nous avons étudié des benzothiazoliums ayant un groupe méthoxyle, un groupe méthyle des groupements halogénures, nitro, hydroxyle en position 4 et 2 du cycle aromatique styryle avec une chaîne contenant 2 carbones du cation benzothiazolium.



**Exemple de préparation d'argile modifiée :**

Dans un ballon de 500 ml contenant un barreau magnétique, 1,5g de montmorillonite de sodium sont dispersés dans 300 ml d'une solution eau: acétonitrile (1: 1) sous agitation vigoureuse. La suspension a été chauffée à 80°C, après 2 heures d'agitation une solution de colorant (1.5CEC) dans l'acétonitrile a été ajoutée au mélange. L'agitation a été poursuivie pendant 24 h à 80°C. L'argile organique (MMT-Bzt) a été isolée par centrifugation, lavé par un mélange eau-acétonitrile (1: 1), puis par une solution d'acétonitrile (2 fois) et séché à 80 °C pendant 10h avant d'être broyée.

Les spectres IR permettent de mettre en évidence la présence de certaines bandes de vibration caractéristiques des fonctions propres aux argiles, ainsi que celle de la matière organique par l'apparition des différentes bandes d'absorption correspondant aux ions benzothiazolium

Dans le spectre de la MMT modifiée, on note, en particulier, la présence des bandes caractéristiques de la MMT-Na (bande de vibration de valence de OH pour Al(OH) vers 3625  $\text{cm}^{-1}$ , et celle de déformation à 912  $\text{cm}^{-1}$ ; des bandes de déformation des groupements Al-O-Si et Si-O-Si vers 513  $\text{cm}^{-1}$  et 430  $\text{cm}^{-1}$  respectivement), ainsi que les bandes caractéristiques du surfactant intercalé : bandes de vibration de valence du groupement (CH<sub>2</sub>) et (CH<sub>3</sub>) de la courte chaîne vers 2921  $\text{cm}^{-1}$  et 2852  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi les différents bandes de vibration des fonctions ( méthoxyle, hydroxyle...)

L'analyse par spectroscopie IRTF a permis de confirmer la présence des ions benzothiazolium dans les argiles modifiées par échange cationique.

La DRX permet d'évaluer les différentes périodicités et plus particulièrement dans notre cas, la périodicité  $d_{001}$  (permettant d'obtenir la distance entre les feuillets de l'argile) suivant la nature de surfactants et la longueur de la chaîne alkyle.

Nous avons remarqué un élargissement de l'espace interfolaire de la montmorillonite modifié, illustré par un déplacement sensible du plan de diffraction (001) vers les plus petits angles. En effet, la substitution des cations interfolaires par les ions benzothiazoliums

provoque un écartement de l'espace interfolaire du fait de l'échange cationique. Par contre la distance interfolaire, est similaire pour les surfactants obtenus.

Les résultats obtenus par DRX pour la montmorillonite sodique traitée avec les différents types des sels de benzothiazolium sont présentés dans le Tableau 2.

**Tableau 2. Valeurs de la périodicité  $d_{001}$  (nm) de la montmorillonite traitées avec différents sels de benzothiazolium**

Argile/argile modifiée	$d_{001}$ (nm)
MMT-Na	1.17
MMT-a	1,63
MMT-b	1.62
MMT-c	1.64
MMT-d	1.65
MMT-e	1.66
MMT-f	1.68
MMT-g	1.63

Les cations benzothiazolium augmentent la distance interfolaire de 1.17 nm à 1.68 nm (MMT-Na). Ceci est dû à la courte chaîne de 2 carbones, l'organisation des ions benzothiazoliums dans l'espace interfolaire, ainsi que de la quantité des matières organiques échangées.

Le tableau 3 récapitule les résultats de l'ATG pour la montmorillonite modifiée avec différents sels de benzothiazolium, en utilisant la perte de masse à 5% comme indicateur de la stabilité thermique des argiles modifiées

Tableau 3: La masse résiduelle d'argile à différente température

Organoclays	T° de la perte de 5%	T° à la vitesse maximale de décomposition
MMT-a	332	353
MMT-b	322	332
MMT-c	303	327
MMT-d	311	329
MMT-e	288	357
MMT-f	324	341
MMT-g	335	344

Les nanocomposites polystyrène/argile modifiée ont été préparés par extrusion à l'état fondu. Les diffractogrammes montrent qu'il n'y a aucun pic relatif à la MMT-organophile, indiquant ainsi que la MMT-organophile est peut être complètement dilaminée et exfoliée dans la matrice polypropylène.

Les échantillons analysés a, f et g (5%) par DRX ont été étudiés par analyse thermogravimétrique et comparés à l'ATG de la matrice pur.

D'après les différents spectres de fluorescence et les longueurs d'onde d'émission des surfactant, argiles modifiées et les films nano-composites (Tableau 4), on constate que l'intensité de la fluorescence augmente lorsqu'on passe de surfactant vers les films nano-composites, c'est le phénomène de la fluorescence d'où  $\lambda_{ex} < \lambda_{em}$ . En effet, Plus la longueur d'onde d'émission augmente, plus la fluorescence augmente et par conséquent en temps vers la lumière visible.

Tableau 4. Propriétés fluorescentes des surfactants, des argiles modifiées et des films nano-composites

	surfactants		argile modifiée		Film 1%		Film 2%		Film 5%	
	(Ex)	(Em)	(Ex)	(Em)	(Ex)	(Em)	(Ex)	(Em)	(Ex)	(Em)
a	466	505	409	575	413	554	410	557	415	572

<b>f</b>	464	517	409	531	395	522	410	528	409	536
<b>g</b>	481	575	465	589	430	551	434	552	440	556

### Références bibliographiques :

[Réf.1]. Giannelis, E.P., 1998. Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications. *Appl. Organomet. Chem.* 12, 675–680.

[Réf.2]. LeBaron, P.C., Wang, Z., Pinnavaia, T.J., 1999. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Appl. Clay Sci.* 15, 11–29.

[Réf.3]. Alexandre, M., Dubois, P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng.* 28, 1–63

[Réf.4]. Ahmadi, S.J., Huang, Y.D., Li, W., 2004. Synthetic routes, properties and future applications of polymer-layered silicate nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 39, 1919–1925.

[Réf.5]. Jordan, J., Jacob, K.I., Tannenbaum, R., Sharaf, M.A., Jasiuk, I., 2005. Experimental trends in polymer nanocomposites — a review. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* 393, 1–11.

[Réf.6]. Thostenson, E.T., Li, C., Chou, T.-W., 2005. Nanocomposites in context. *Compos. Sci. Technol.* 65, 491–516

[Réf.7]. Zeng, Q.H., Yu, A.B., Lu, G.Q. (Max), Paul, D.R., 2005. Clay-based polymer nanocomposites : research and commercial development. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5, 1574–1592.

[Réf.8]. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., 2006. *Handbook of Clay Science*. Elsevier Science Ltd.

[Réf.9]. Ray SS, Okamoto M. *Progress in Polymer Science* 2003;(28):1539–1641.

[Réf.10]. Leu CM, Wu ZW, Wei KH. *Chemistry of Materials* 2002;(14):3016-3021.

[Réf.11]. He H, Duchet J, Galy J, Gerard JF. *Journal of colloid and Interface Science* 2005; (288):171-176.

[Réf.12]. Shanmugharaj AM, Rhee KY, Ryu SH. *Journal of colloid and Interface Science* 2006; (298): 854-859.

[Réf.13]. Shen W, H.P. He, J.X Zhu, P. Yuan and R.L. Frost, *Journal of colloid and Interface Science* 2007;(313):268-273.

[Réf.14]. Ennajih, H., Bouhfid, R., Essassi, E. M., Bousmina, M., 2012. Patent Application Publication: Process for the preparation of new cation heterocyclic amphiphilic and their use in clay and nanocomposites.

[Réf.15]. Ye, C.; Lam, K. S.; Chik, K. P.; Lo, D.; Wong, K. H. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 3800-3802.

[Réf.16]. Xu, S.; Hartvickson, S.; Zhao, J. X. Engineering of SiO<sub>2</sub>-Au-SiO<sub>2</sub> Sandwich Nanoaggregates Using a Building Block: Single, Double, and Triple Cores for Enhancement of Near Infrared Fluorescence. *Langmuir* 2008, 24, 7492-7499.

[Réf.17]. Lim, S. F.; Riehn, R.; Tung, C.-k.; Ryu, W. S.; Zhuo, R.; Dalland, J.; Austin, R. H. Upconversion Nanophosphors for Bioimaging. *Nanotechnology* 2009, 20, 405701-405707.

[Réf.18]. Disney, M. D.; Zheng, J.; M., S. T.; Seeberger, P. H. Visual Detection of Bacteria with Carbohydrate-Containing Fluorescent Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 13343-13346.

[Réf.19]. Nagao, D.; Yokoyama, M.; Yamauchi, N.; Matsumoto, H.; Kobayashi, Y.; Konno, M. Synthesis of Highly Monodisperse Particles Composed of a Magnetic Core and Fluorescent Shell. *Langmuir* 2008, 24, 9804-9808.

[Réf.20]. Nakamura, M.; Masayuki, S.; Ishimura, K. Synthesis, Characterization, and Biological Applications of Multifluorescent Silica Nanoparticles. *Anal. Chem.* 2007, 79, 6507-6514.

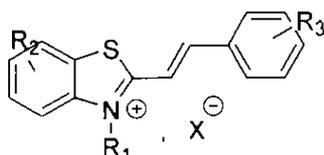
[Réf.21]. Body Barbee .R, Matayabas Jr. J. C, Weaver Max. A. 2000. Patent Application Publication: A colorant composition, a polymer nanocomposite comprising the colorant composition and articles produced therfrom.

[Réf.22]. V.G. Pivovarenko, A.V. Grygorovyyh, V.F. Valuk, A.O. Doroshenko, *J. Fluoresc.* 6 (2003) 479-487.

[Réf.23]. Hrobárik, P.; Sigmundová, I.; Zahradník, P. *Synthesis* 2005, 600-604.

**Revendications :**

1. Nano-composite fluorescent à base de polymère thermoplastique et d'argile, **caractérisé en ce que** l'argile est modifiée par une molécule amphiphile choisie parmi la famille de 1-alkyl-2-styrylbenzothiazolium.



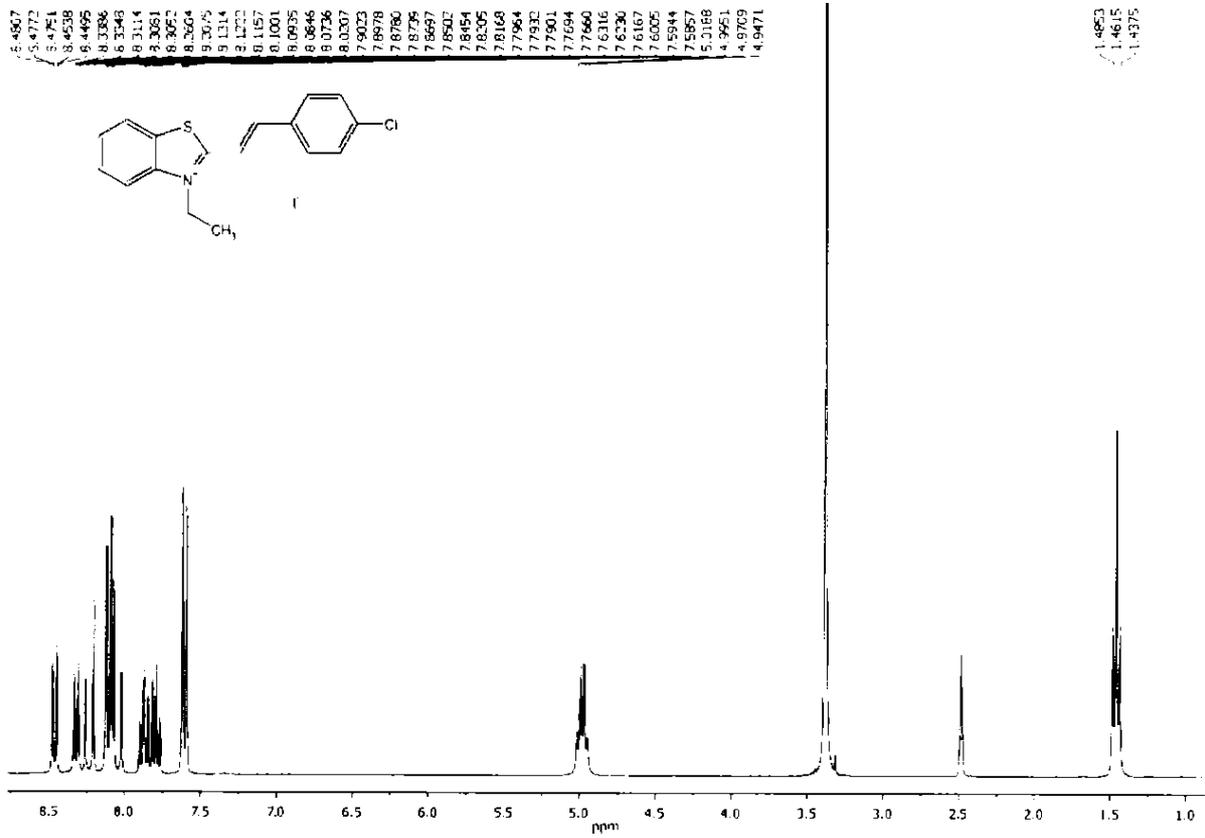
2. Nano-composite fluorescent selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'argile est choisie parmi la famille des smectite.
3. Nano-composite fluorescent selon la revendication 1 et 2, **caractérisé en ce que** l'argile est modifiée par intercalation.
4. Nano-composite fluorescent selon les revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que**
- R<sub>1</sub> est C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> avec n = 1 - 20 ; C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-OH avec n = 1 - 4; ou C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-SO<sub>3</sub>H avec n = 1 à 4;
  - R<sub>2</sub> est H, Cl, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, SO<sub>3</sub>H, Br, NH<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>H;
  - R<sub>3</sub> est H, Cl, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, SO<sub>3</sub>H, Br, NH<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>H;
  - X<sup>-</sup> est Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ou CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>.
5. Nano-composite fluorescent selon les revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les molécules amphiphiles sont choisies parmi :
- R<sub>1</sub>= C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
  - R<sub>2</sub>= H
  - Et R<sub>3</sub>= 4-OCH<sub>3</sub> ; 4-CH<sub>3</sub> ; 4-Br ; 4-Cl ; 2-NO<sub>2</sub> ; 4-OH ; 2-OCH<sub>3</sub>.
6. Nano-composite fluorescent selon les revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les molécules amphiphiles sont préparées en deux étapes :
- une première étape de préparation des molécules amphiphiles est une

quaternisation de 2-methylbenzothiazolium avec le iodure d'éthyle dans le N,N-dimethylformamide.

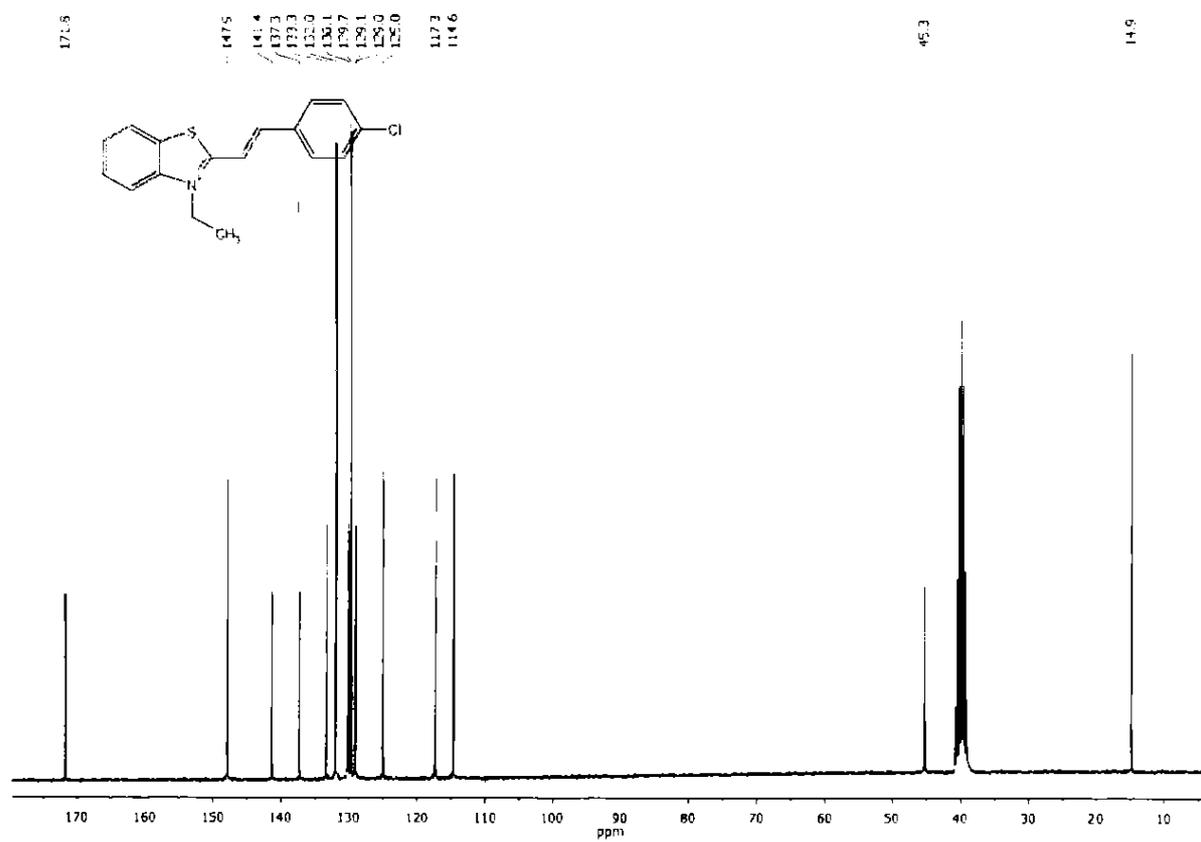
- une deuxième étape de préparation des molécules amphiphiles est réalisé par fusion de 2-méthylbenzothiazolium avec les aromatiques substituées sans l'utilisation de solvant.

7. Nano-composite fluorescent selon les revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la matrice polymère est choisie parmi les polymères thermoplastiques suivants :
  - Polypropylène
  - Polyéthylène
  - Polystyrène
  - Polysaccharide
  - Polyamide
  
8. Nano-composite fluorescent selon les revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'intégration de l'argile dans la matrice polymère est réalisée par extrusion à l'état fondu.

1/5

Fig.1 Spectre RMN<sup>1</sup>H du surfactant d

2/5

Fig.2 Spectre RMN $^{13}\text{C}$  du surfactant d

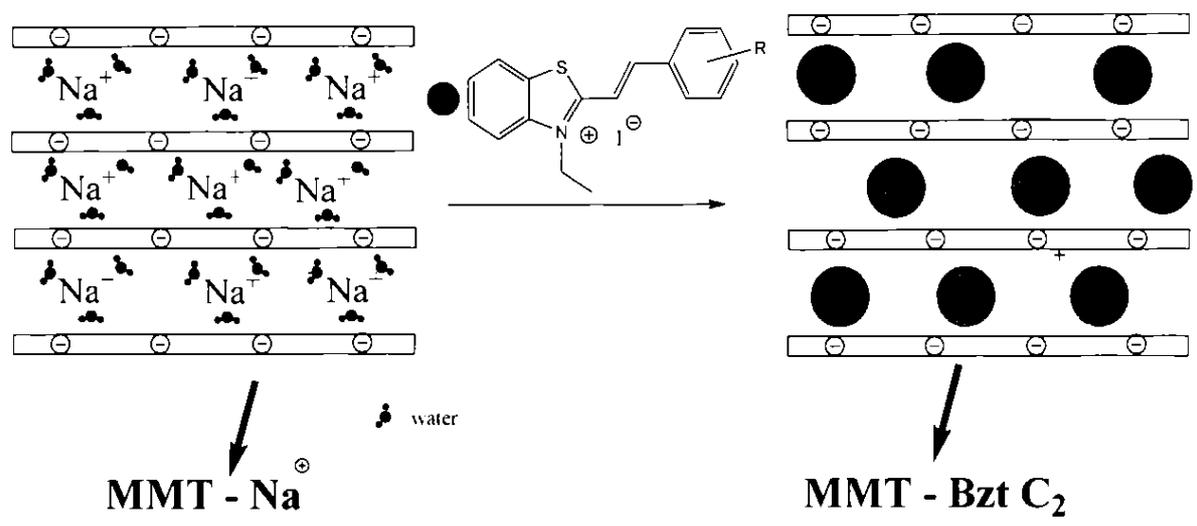


Fig.3 Réaction d'échange cationique

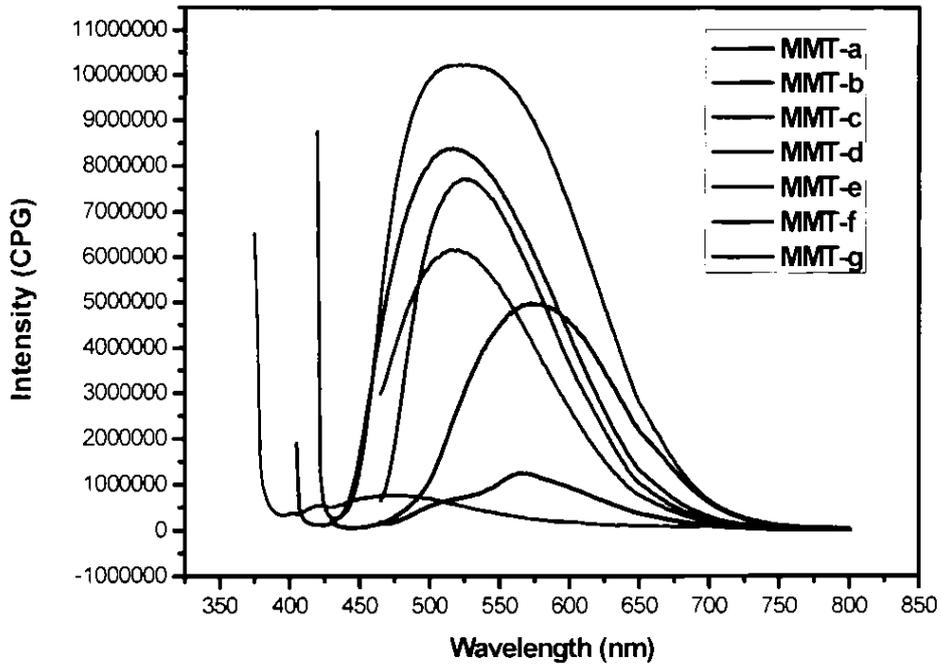


Fig.4 Courbes de Fluorescence des MMT-cations de benzothiazolium

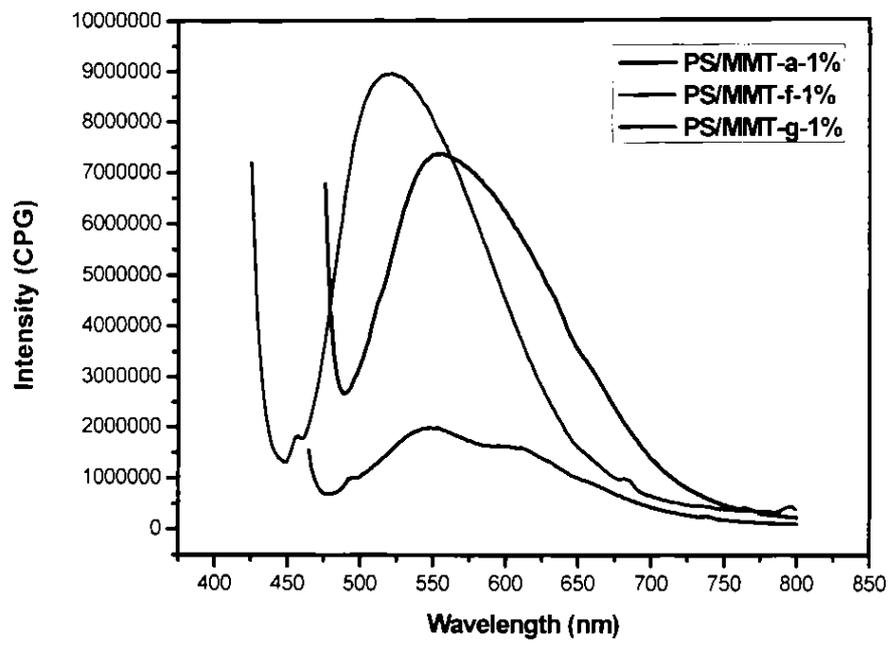


Fig.5 Courbes de Fluorescence des nano-composites

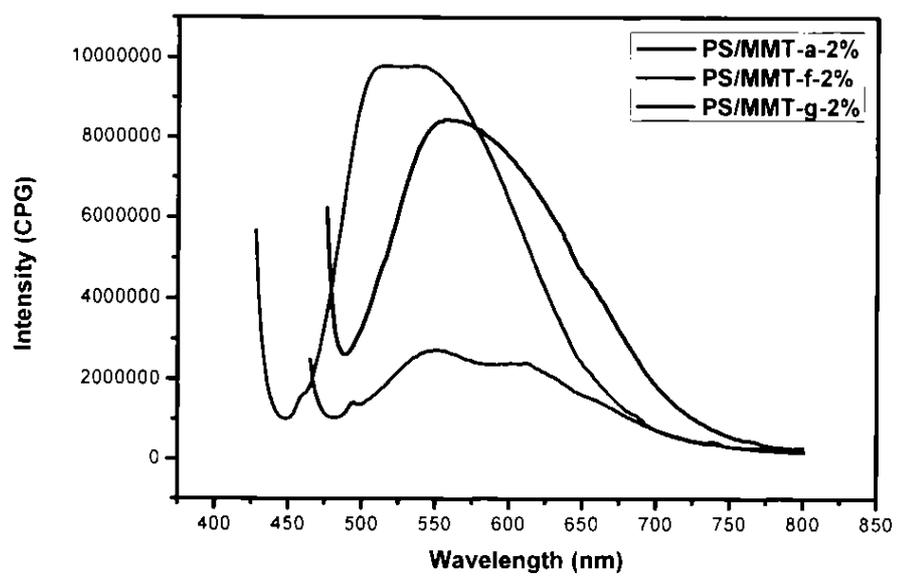


Fig.6- Courbes de Fluorescence des nano-composites

5/5

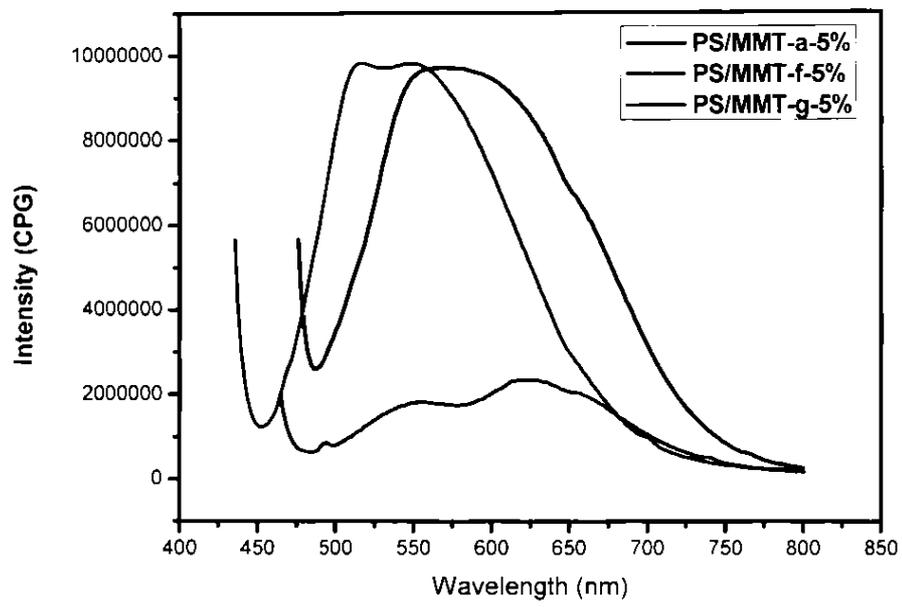


Fig.7 Courbes de Fluorescence des nano-composites

**Matériaux nano-composites fluorescents à base d'argile modifiée et applications****Abrégé :**

La présente invention concerne un nouveau matériau nano-composite fluorescent à base de polymère et d'argile modifiée par différente gamme de surfactants dérivés de 2-styryl-benzothiazole ayant une architecture moléculaire de type 'donneur-accepteur' ayant à la fois des propriétés fluorescentes et une bonne stabilité thermique.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**  
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la  
protection de la propriété industrielle)

**Renseignements relatifs à la demande**

N° de la demande : 37274

Date de dépôt : 08/08/2014

Déposant : MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR  
ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH)

Intitulé de l'invention : MATÉRIAUX NANO COMPOSITES FLUORESCENTS A BASE D'ARGILE  
MODIFIÉE ET APPLICATIONS.

Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les documents cités par l'examineur dans la partie rapport de recherche sont joints au présent document

Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :

Partie 1 : Considérations générales

- Cadre 1 : Base du présent rapport
- Cadre 2 : Priorité
- Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés

Partie 2 : Rapport de recherche

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

- Cadre 4 : Remarques de clarté
- Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle
- Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée
- Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention

Examineur: S.BENCHEKROUN

Date d'établissement du rapport : 26/12/2014

Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00

**Partie 1 : Considérations générales**

*Cadre 1 : base du présent rapport*

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

- Description  
12 Pages
- Revendications  
8
- Planches de dessin  
3 Pages

**Partie 2 : Rapport de recherche**

**Classement de l'objet de la demande :**

CIB : C07D277/00, C07D277/60, C07D277/62

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

**EPOQUE, Orbit**

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	Benzimidazolium surfactant for modification of clay for use with polymers, 10/10/2007, Marius C. Costache, Charles Wilkie, Evangelos Manias, Rakesh K. Gupta, Matthew Heidecker	1-8
A	Nano composites à matrices thermoplastiques et renforts plaquettaires : Relations élaboration-structure-propriétés, 12/12/2008, Frédéric PEURTON	1-8

**\*Catégories spéciales de documents cités :**

-« 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  
 -« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  
 -« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs  
 -« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

**Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité**

*Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle*

Nouveauté (N)	Revendications 1-8 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-8 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-8 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : Benzimidazolium surfactant for modification of clay for use with polymers, 10/10/2007, Marius C. Costache, Charles Wilkie, Evangelos Manias, Rakesh K. Gupta, Matthew Heidecker

**1. Nouveauté (N) :**

Aucun des documents ci-dessus ne divulgue l'ensemble des caractéristiques techniques des revendications 1-8, d'où l'objet desdites revendications est nouveau au sens de 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 est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, décrit des nano composites de polystyrène (PC), copolymère acrylonitrile butadiène-styrène (ABS) préparé avec des nouveaux surfactants benzimidazolium homologues utilisés comme des modificateurs des argiles organiques.

Par conséquent l'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que la modification d'argile est réalisée par des surfactants dérivés de 1-alkyl-2-styrylbenzothiazolium.

L'effet technique de cette différence en ce que la molécule choisie présente une bonne stabilité thermique.

Le problème technique que la présente invention se propose de résoudre est la préparation d'un nano composite fluorescent à base de polymère et d'argile modifiée.

La solution proposée par la présente demande ne semble pas évidente puisque la molécule est choisie parmi la famille de 1-alkyl-2-styrylbenzothiazolium

Par conséquent, l'objet des revendications 1 à 8 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi N°17-97 modifiant et complétant 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.