

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :  
**MA 39252 B1**

(51) Cl. internationale :  
**C01G 49/00; C01G 53/00;  
C01G 51/00**

(43) Date de publication :  
**31.07.2018**

---

(21) N° Dépôt :  
**39252**

(22) Date de Dépôt :  
**03.08.2016**

(71) Demandeur(s) :  
**MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), RUE MOHAMED EL JAZOULI, MADINAT AL IRFANE, Rabat, 10100 RABAT 10100 (MA)**

(72) Inventeur(s) :  
**Hamedoun Mohammed ; ELMOUSSAOUI Hassan ; MAHFOUD Tarik ; BENYOUSSEF Abdel-ilah ; MAHHOUTI Zakaria**

(74) Mandataire :  
**AMMANI Abdelhaq**

---

(54) Titre : **Matériaux nano ferrite à base des terres rares pour des applications médicales et de télécommunications**

(57) Abrégé : La présente invention concerne le domaine des matériaux magnétiques. En particulier, elle concerne des nanomatériaux oxydes ferrites, à base des terres rares (Gadolinium, Lanthane, Samarium et Praséodym) et des métaux de transitions (Cobalt, Nickel et Fer), qui peuvent être utilisés pour des applications médicales et de télécommunications. L'invention se rapporte à un ferrite de formule  $\text{CoO} \cdot 0.8\text{NiO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_4$  dopé par Gadolinium, Lanthane, Samarium et Praséodyme.

**Matériaux nano ferrite à base des terres rares pour des applications médicales et de télécommunications**

**Abrégé :**

La présente invention concerne le domaine des matériaux magnétiques. En particulier, elle concerne des nanomatériaux oxydes ferrites, à base des terres rares (Gadolinium, Lanthane, Samarium et Praséodym) et des métaux de transitions (Cobalt, Nickel et Fer), qui peuvent être utilisés pour des applications médicales et de télécommunications. L'invention se rapporte à un ferrite de formule  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  dopé par Gadolinium, Lanthane, Samarium et Praséodyme.

**Matériaux nano ferrite à base des terres rares pour des applications médicales et de télécommunications**

**Domaine de l'invention :**

- 5 La présente invention concerne le domaine des matériaux magnétiques. En particulier, elle concerne des nanomatériaux oxydes ferrites, à base des terres rares (Gadolinium, Lanthane, Samarium et Praséodym) et des métaux de transitions (Cobalt, Nickel et Fer), qui peuvent être utilisés pour des applications médicales et de télécommunications.

**Etat de l'art antérieur:**

- 10 Les nanoferrites spinelles sont des matériaux magnétiques importants en raison de leurs propriétés magnétiques et électriques intéressantes avec grandes stabilités thermiques et chimiques. Ces matériaux sont technologiquement importants et ont été utilisés dans de nombreuses applications comme l'enregistrement magnétique, l'imagerie par résonance magnétique, les catalyses, délivrance de médicaments magnétiquement guidée et des
- 15 capteurs [1,2]. Le ferrite à base Cobalt et Nickel est largement utilisé dans un certain nombre de dispositifs électroniques en raison de leur haute perméabilité à haute fréquence, remarquable résistivité électrique, la stabilité chimique et un coût de fabrication raisonnable [3]. Le ferrite est un spinelle inverse bien connu avec les ions de  $Co^{2+}(Ni^{2+})$  occupent les sites B (octaédriques) et les ions  $Fe^{+3}$  répartis entre les sites A (tétraédrique) et les sites B
- 20 (octaédriques).

Les nanoparticules magnétiques ont attirés beaucoup d'attention dans le domaine de la biomédecine et de télécommunications en raison de leur impact technologique dans des applications telles que l'imagerie par résonance magnétique, l'administration de médicaments, la signalisation cellulaire, l'hyperthermie magnétique (L'hyperthermie

25 magnétique représente un nouveau concept thérapeutique dans le traitement du cancer) [4,5,6,7], l'enregistrement magnétique, les dispositifs magnéto-optiques [8] la technologie des ferrofluides [9].

La capacité de chauffage des nanoparticules dans un champ magnétique alternatif peut efficacement augmenter la température qui induit une mort cellulaire sélective pour les

cellules tumorales[4]. Afin d'optimiser les performances de l'hyperthermie, un contrôle complet des caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules, en particulier leurs propriétés magnétiques est nécessaire.

Le développement des systèmes avec l'aimantation à saturation et la susceptibilité magnétique élevés, une grande sensibilité du signal en imagerie par résonance magnétique et la dissipation de l'énergie maximale dans des champs magnétiques alternatifs peuvent être atteint [10,11,12,13]. Néanmoins, les nanoparticules ferromagnétiques doivent être évitées pour les applications biomédicales en raison de la possibilité d'agrégation provoquée par des interactions magnétiques entre les nanoparticules. A cet effet, les nanoparticules superparamagnétiques non bloquées avec des températures relativement faibles de blocage sont préférés.

Les nanoparticules superparamagnétiques les plus populaires sont ceux à base d'oxyde de Fer [14,15]. Pour améliorer leurs propriétés magnétiques, les ferrites  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Tr}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$  avec  $\text{Tr}=\text{Gd}, \text{La}, \text{Pr}$  et  $\text{Sm}$  peuvent être obtenues en incluant des atomes des terres rares dans la structure cristalline, remplaçant certains des cations  $\text{Fe}^{2+}$  dans les sites octaédrique ou tétraédrique. Ces ferrites présentent la structure spinelle inverse ( $\text{Fd-3m}$ )[16], les ions  $\text{O}^{2-}$  sont disposés dans un conditionnement cubique compact et les cations sont distribués dans 1/8 des site tétraédriques (A) et 1/2 des sites octaédriques (B)[17], En fonction de la nature des cations et leur distribution dans les sites tétraédriques et octaédriques, la spinelle peut présenter une grande variétés de propriétés électroniques et magnétiques. Le degré d'inversion change les interactions antiferromagnétiques entre les sous réseaux qui permettent de changer l'aimantation [18,19,20,21,22,23]. Il est nécessaire de contrôler ces propriétés magnétiques qui ont un lien direct avec la taille, la forme, l'homogénéité et la cristallinité. Plusieurs voies de synthèse ont été développées pour la préparation de ces nanoparticules [24,25,26,27,28,29], l'une des méthodes la plus efficace est la méthode Sol-gel. Une condition essentielle pour la mise en œuvre des nanoparticules pour les bio-applications est d'obtenir des nanoparticules avec des surfaces hydrophiles afin de maintenir leur stabilité colloïdale dans les conditions physiologiques. Plusieurs biomolécules comme le polyéthylène glycol, les protéines ou les polysaccharides sont largement utilisés pour la fonctionnalisation et la biocompatibilité des nanoparticules. Toutefois, des études antérieures ont montrés que l'incorporation de polymères amphiphiles est une méthode facile et capable de modifier et fonctionnaliser la surface des nanoparticules et fournir des

groupes fonctionnels qui pourraient en outre intégrer des biomolécules et des limites des dispersions colloïdales stables dans les milieux aqueuses[30]. La partie hydrophobe des polymères amphiphiles intercale avec les ligands hydrophobes entourant la surface des nanoparticules, en laissant les groupes polaires exposées et d'améliorer la stabilité de la suspension dans l'eau [31,32].

La présente invention concerne de nouveaux nanomatériaux de formule  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  dopé par Gadolinium, Lanthane, Samarium et Praséodyme, ont des valeurs de l'aimantation de saturation supérieures à celui de  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (30 emu /g), par conséquence le dopage nous a permis d'améliorer et de contrôler l'aimantation de saturation et peut atteindre jusqu'à 40emu/g.

#### **Description de l'invention:**

La possibilité de fabriquer des ferrites sous forme des nanoparticules a ouvert un nouveau et passionnant domaine de la recherche, avec des applications révolutionnaires non seulement dans la technologie électronique, mais aussi dans le domaine de la biotechnologie.

La présente invention vise le développement de nouveaux nanoferrites spinelle  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Tr}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$  à base des terres rares (Tr= Pr, Gd, Sm et La) et métaux de transitions (Co, Ni et Fe) avec une aimantation a saturation entre 30 et 40 emu. Ces nanomatériaux sont synthétisés par la méthode de sol gel.

Le procédé sol gel destiné à la fabrication des nanoparticules à partir des précurseurs sous forme nitrates ;  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Cette technique consiste à dissoudre premièrement les précurseurs, en proportions stœchiométriques, dans un solvant organique (éthanol absolu) et agité à température ambiante pendant 10 min, en parallèle une quantité d'acide citrique est solubilisé dans l'éthanol organique (éthanol absolu) avec un rapport de (1:2) pendant 10 min. Les deux solutions sont mélangées progressivement sous agitation, en suite le mélange réactionnel est soumis à un traitement de sonification 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 toutes matières organiques. La poudre obtenue est calcinée à 300 °C (déterminé par l'analyse thermogravimétrie) pendant 6h.

**Description des figures et tableaux:**

5 **La figure 1** montre les étapes du procédé sol-gel.

**La figure 2** montre la variation de l'aimantation  $M$  (emu/g), en fonction du champ magnétique appliqué  $H$  (Oe), à 300K pour les ferrites  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Tr}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$  nanoparticules, avec  $\text{Tr}=\text{Pr}, \text{Gd}, \text{Sm}$  et  $\text{La}$ .

10 **La figure 3** montre le spectre des Rayon-X des nanoferrites  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Tr}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$  avec  $\text{Tr} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Pr}$  et  $\text{Sm}$  ; Calciné à 300°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 4** montre le volume en fonction de la longueur des ports.

15 **La figure 5** montre les cycles d'Hysteresis des nanoferrites  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Tr}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$  avec  $\text{Tr} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Pr}$  et  $\text{Sm}$

**Tableau 1 :**

Matériaux	D(nm)	a (Å)	$M_s$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)	$M_r$ (emu/g)
$\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Gd}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$	15.218	8.371	31	422	3.5
$\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$	15.759	8.385	32	256	2.6
$\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$	15.226	8.325	35	256	3
$\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$	14.296	8.339	34	453	4.6

20 **Le tableau 1** montre les valeurs de la taille des nanoparticules  $D(\text{nm})$ , paramètre de maille (Å), Aimantation de saturation  $M_s(\text{emu/g})$ , champ coercitive  $H_c(\text{Oe})$  et l'aimantation rémanente  $M_r(\text{emu/g})$ .

Tableau 2 :

Matériaux	Surface spécifique(m <sup>2</sup> /g)	Longueur des pores (A)
Co <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> La <sub>0.1</sub> Fe <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	113.365	33.52
Co <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> Pr <sub>0.1</sub> Fe <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	137.374	44.71
Co <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> Sm <sub>0.1</sub> Fe <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	97.394	33.59

Le **tableau 2** montre les valeurs de la surface spécifique et la longueur des pores.

Le matériau objet de la présente invention rentre dans différentes applications industrielles à savoir:

- 5
  - L'enregistrement magnétique.
  - Les dispositifs magnéto-optiques [8].
  - La technologie des ferrofluides.
  - L'imagerie par résonance magnétique.
  - L'administration de médicaments.
- 10
  - La signalisation cellulaire.
  - L'hyperthermie magnétique (L'hyperthermie magnétique représente un nouveau concept thérapeutique dans le traitement du cancer).

#### Références bibliographiques:

- [1] M. Sugimoto, J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999) 269.
- 15 [2] I. Safarik, M. Safarikova, Magnetic Nanoparticles and Biosciences, in: H. Hofmann, Z. Rahman, U. Schubert (Eds.), Nanostructured Materials, Springer, Vienna (2002) 1.
- [3] Ishino K and Narumiya Y, Ceram. Bull., 66(1987) 1233.
- [4]Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. Chem. Rev. 2005, 105 (4), 1025–1102.

- [5] Goya, G. F.; Grazú, V. Magnetic Nanoparticles for Cancer Therapy. *Curr. Nanosci.* 2008, 4, 1–16. [6] Lu, A.-H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2007, 46 (8), 1222–1244.
- [7] Wu, A.; Ou, P.; Zeng, L. Biomedical Applications Of Magnetic Nanoparticles. *Nano* 2010, 5 05 (05), 245–270.
- [8] Jamon D, Donatini F, Siblini A, Royer F, Perzynski R, Cabuil V, et al. Experimental investigation on the magneto-optic effects of ferrofluids via dynamic measurements. *J Magn Magn Mater* 2009;321:1148–54.
- [9] Pileni MP. Magnetic fluids: fabrication, magnetic properties, and organization of nanocrystals. *Adv Funct Mater* 2001;11:323–36. 10
- [10] Sadhukha, T.; Wiedmann, T. S.; Panyam, J. Inhalable Magnetic Nanoparticles for Targeted Hyperthermia in Lung Cancer Therapy. *Biomaterials* 2013, 34 (21), 5163–5171.
- [11] Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Vander Elst, L.; Muller, R. N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chem. Rev.* 2008, 108 (6), 2064–2110. 15
- [12] Li, L.; Yang, Y.; Ding, J.; Xue, J. Synthesis of Magnetite Nanooctahedra and Their Magnetic Field-Induced Two-/Three-Dimensional Superstructure. *Chem. Mater.* 2010, 22 (10), 3183–3191.
- [13] Noh, S.-H.; Na, W.; Jang, J.-T.; Lee, J.-H.; Lee, E. J.; Moon, S. H.; Lim, Y.; Shin, J.-S.; Cheon, J. Nanoscale Magnetism Control via Surface and Exchange Anisotropy for Optimized Ferrimagnetic Hysteresis. *Nano Lett.* 2012, 12 (7), 3716–3721. 20
- [14] Sousa, M. E. De; Ferna, M. B.; Raap, V.; Rivas, P. C.; Mendoza, P.; Girardin, P.; Pasquevich, G. A.; Alessandrini, J. L.; Muraca, D.; Sa, F. H. Stability and Relaxation Mechanisms of Citric Acid Coated Magnetite Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia. *J. Phys. Chem. C.* 2013, 117, 5436–5445. 25
- [15] Moros, M.; Ambrosone, A.; Stepien, G.; Fabozzi, F.; Marchesano, V.; Castaldi, A.; Tino, A.; M de la Fuente, J.; Tortiglione, C. Deciphering Intracellular Events Triggered by Mild



- Magnetic Hyperthermia in Vitro and in Vivo. *Nanomedicine (Lond.)*, 2015, 10 (14), 2167-2183.
- [16] Zhang, E.; Kircher, M. F.; Koch, X. M.; Eliasson, L.; Goldberg, S. N.; Renström, E. Dynamic Magnetic Fields Remote-Control Apoptosis via Nanoparticle Rotation. *ACS Nano*. 2014, 8 (4), 3192–3201.
- [17] Hill, R. J.; Craig, J. R.; Gibbs, G. V. Systematics of the Spinel Structure Type. *Phys. Chem. Miner.* 1979, 4 (4), 317–339.
- [18] Sun, S.; Zeng, H.; Robinson, D. B.; Raoux, S.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; Li, G. Monodisperse  $MFe_2O_4$  ( $M = Fe, Co, Mn$ ) Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126 (1), 126–132.
- [19] Bercoff, B. G.; Bertorello, H. R. Exchange Constants and Transfer Integrals of spinel Ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 1997, 169, 314–322.
- [20] Pereira, C.; Pereira, A. M.; Fernandes, C.; Rocha, M.; Mendes, R.; Fernandez-García, M. A.; Guedes, A.; Tavares, P. B.; Grenèche, J.; Araújo, J. P.; Freire, C. Superparamagnetic  $MFe_2O_4$  ( $M = Fe, Co, Mn$ ) Nanoparticles: Tuning the Particle Size and Magnetic Properties through a Novel One-Step Coprecipitation Route. *Chem. Mater.* 2012, 24, 1496-1504.
- [21] Chen, R.; Christiansen, M. G.; Anikeeva, P. Maximizing Hysteretic Losses in Magnetic Ferrite Nanoparticles via Model-Driven Synthesis and Materials Optimization. *ACS Nano* 2013, 7 (10), 8990–9000.
- [22] Jia, X.; Chen, D.; Jiao, X.; He, T.; Wang, H.; Jiang, W. Monodispersed Co, Ni-Ferrite Nanoparticles with Tunable Sizes: Controlled Synthesis, Magnetic Properties, and Surface Modification. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112 (4), 911–917.
- [23] Jang, J.; Nah, H.; Lee, J.-H.; Moon, S. H.; Kim, M. G.; Cheon, J. Critical Enhancements of MRI Contrast and Hyperthermic Effects by Dopant-Controlled Magnetic Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2009, 48 (7), 1234–1238.
- [24] McNerny, K. L.; Kim, Y.; Laughlin, D. E.; McHenry, M. E. Chemical Synthesis of Monodisperse Fe–Ni Magnetic Nanoparticles with Tunable Curie Temperatures for Self-Regulated Hyperthermia. *J. Appl. Phys.* 2010, 107 (9), 09A312.

- [25]Salih, K. S. M.; Mamone, P.; Do, G.; Bauer, T. O.; Brodyanski, A.; Wagner, C.; Kopnarski, M.; Taylor, R. N. K.; Demeshko, S.; Meyer, F.; et al. Facile Synthesis
- [26]Maaz, K.; Karim, S.; Mumtaz, a.; Hasanain, S. K.; Liu, J.; Duan, J. L. Synthesis and Magnetic Characterization of Nickel Ferrite Nanoparticles Prepared by Co-Precipitation Route. *J. Magn. Mater.* 2009, 321 (12), 1838–1842.
- [27] Ballot, N.; Schoenstein, F.; Mercone, S.; Chauveau, T.; Brinza, O.; Jouini, N. Reduction under Hydrogen of Ferrite  $MFe_2O_4$  (M: Fe, Co, Ni) Nanoparticles Obtained by Hydrolysis in Polyol Medium: A Novel Route to Elaborate  $CoFe_2$ , Fe and  $Ni_3Fe$  Nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 2012, 536, S381–S385.
- 10 [28] Jacob, B. P.; Kumar, A.; Pant, R. P.; Singh, S.; Mohammed, E. M. Influence of Preparation Method on Structural and Magnetic Properties of Nickel Ferrite Nanoparticles. *Bull. Mater. Sci.* 2012, 34 (7), 1345–1350.
- [29] Blanco-Gutierrez, V.; Virumbrales, M.; Saez-Puche, R.; Maria J. Torralvo-Fernandez. Superparamagnetic Behaviour of  $MFe_2O_4$  Nanoparticles and  $MFe_2O_4/SiO_2$  Composites (M: Co, Ni). *J. Phys. Chem. C.* 2013, 117, 20927-20935.
- 15 [30]Mazario, E.; Sánchez Marcos, J.; Menéndez, N.; Cañete, M.; Mayoral, A.; RiveraFernandez, S.; De La Fuente, J. M.; Herrasti, P. High Specific Absorption Rate and Transverse Relaxivity Effects in Manganese Ferrite Nanoparticles Obtained by Electrochemical Route. *J. Phys. Chem. C.* 2015, 119, 6828-6834.
- 20 [31]Moros, M.; Pelaz, B.; López-Larrubia, P.; García-Martin, M. L.; Grazú, V.; de la Fuente, J. M. Engineering Biofunctional Magnetic Nanoparticles for Biotechnological Applications. *Nanoscale* 2010, 2 (9), 1746–1755.
- [32]Thanh, N. T. K.; Green, L. a. W. Functionalisation of Nanoparticles for Biomedical Applications. *Nano Today* 2010, 5 (3), 213–230.

**Revendications :**

- 1- Matériau nanoferrite spinelle **caractérisé en ce qu'il** a une formule générale  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Tr}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$  ou Tr est une terre rare choisie parmi [Pr, Gd, Sm, La] et ou les métaux de transitions (Co, Ni et Fe) ayant une aimantation a saturation comprise entre 30 et 40 emu.
- 2- Matériau nanoferrite spinelle selon la revendication 1 **caractérisés en ce que** les nanoferrites ont une taille comprise entre 14 et 15 nm.
- 3- Matériau nanoferrite spinelle selon les revendications 1 et 2 **caractérisés en ce que** son champ coercitif ( $H_c$ ) est compris entre 250 et 400 Oe.
- 4- Matériau nanoferrite spinelle selon les revendications 1 à 3 **caractérisés en ce que** son aimantation rémanente ( $M_r$ ) est comprise entre 2 et 5 emu/g.
- 5- Matériau nanoferrite spinelle selon les revendications 1 à 4 **caractérisés en ce qu'il a** une température de transition magnétique ( $T_c$ ) supérieure à 300 K.
- 6- Matériau nanoferrite spinelle selon les revendications 1 à 5 **caractérisés en ce que** la surface spécifique ( $S_s$ ) des nanoferrites est comprise entre 100 et 150 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).
- 7- Matériau nanoferrite spinelle selon les revendications 1 à 6 **caractérisés en ce que** le volume des pores est compris entre 3 et 5 nm.

1/4

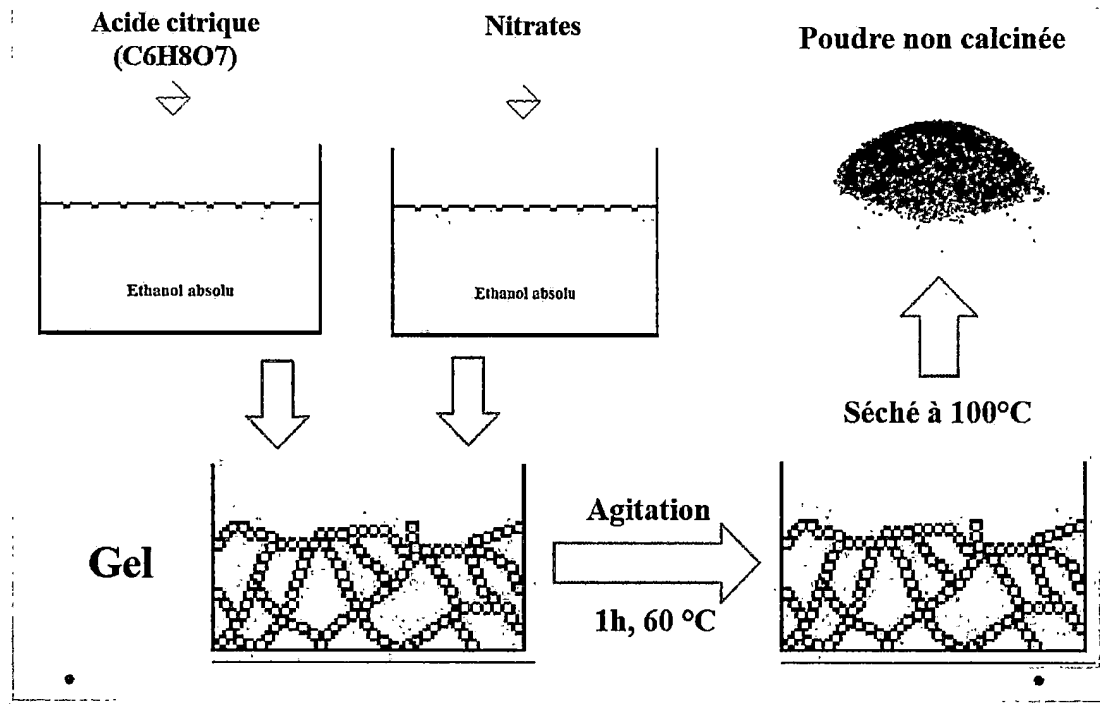


Fig. 1

2/4

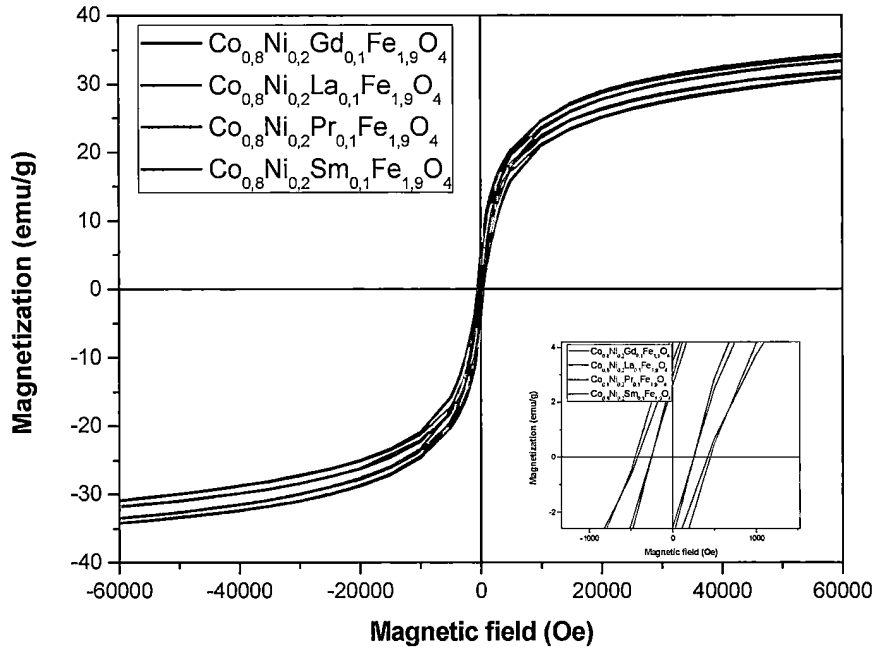


Fig. 2

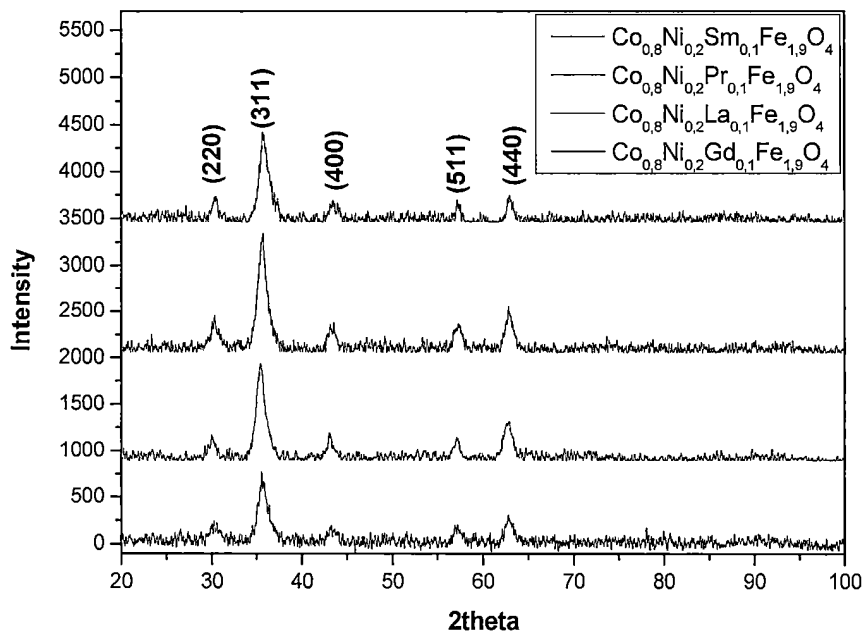


Fig. 3

3/4

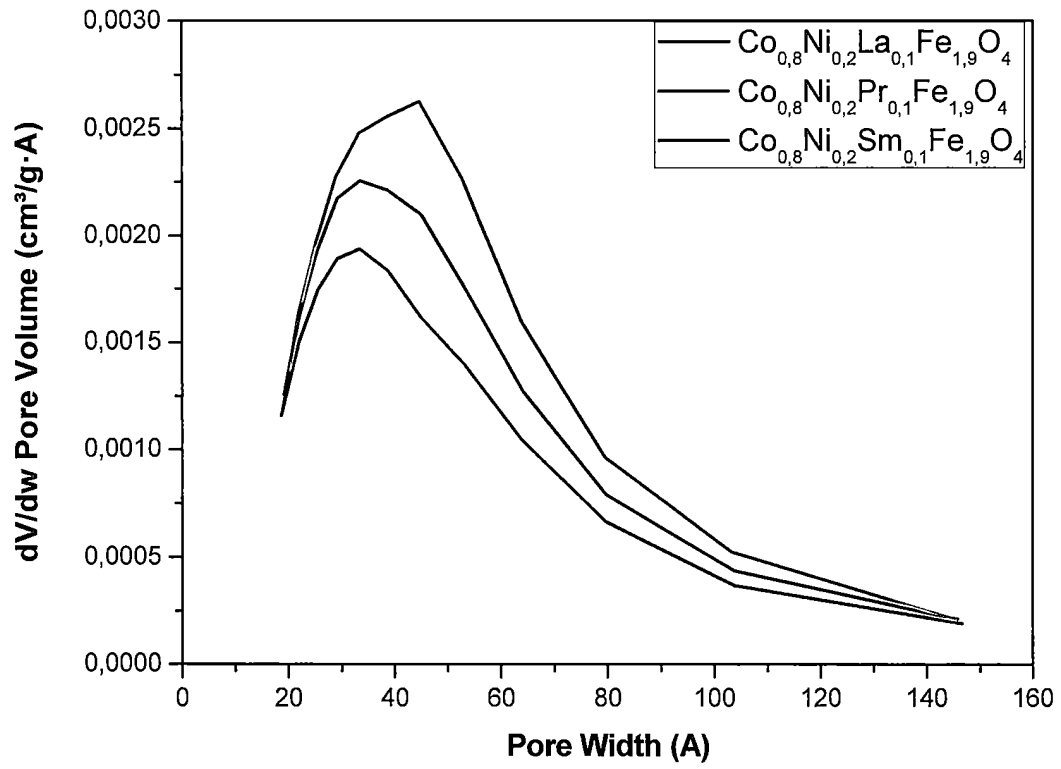


Fig. 4

4/4

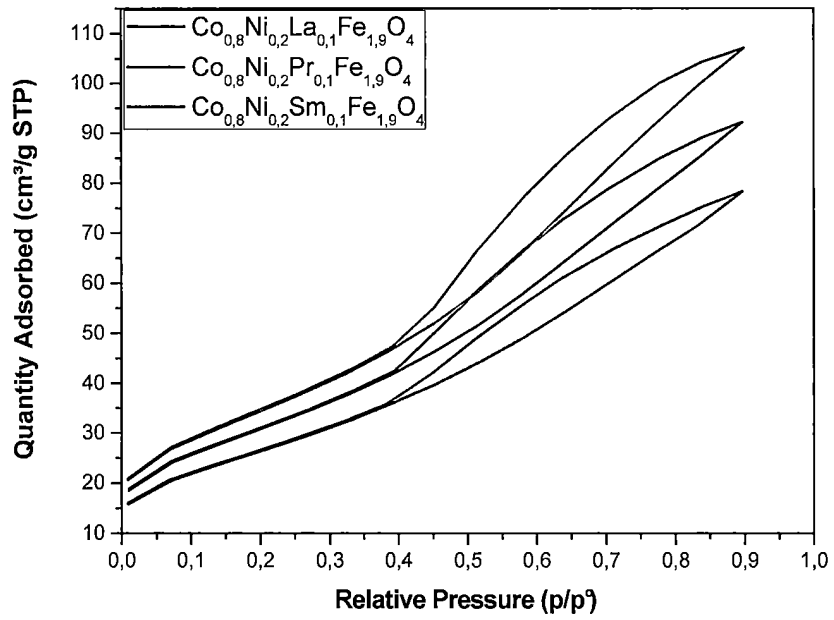


Fig. 5

ROYAUME DU MAROC  
\*\*\*\*\*  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
\*\*\*\*\*



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية و التجارية  
-----

**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 telle que modifiée et  
complétée par la loi 23-13)

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 39252	Date de dépôt : 03/08/2016 ;
Déposant : Moroccan foundation for Advanced Science Innovation and Research (MASclR)	
Intitulé de l'invention : Matériaux nano ferrite à base des terres rares pour des applications médicales et de télécommunications	
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 brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site <a href="http://worldwide.espacenet.com">http://worldwide.espacenet.com</a> , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
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	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée	
<input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 08/12/2016
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  
8 Pages
- Revendications  
7
- Planches de dessin  
4 Pages

**Partie 2 : Rapport de recherche**

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

CIB : C01G49/00, 51/00, 53/00, C04B35/26

CPC : C04B35/2608, C04B35/2675

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	CN101545159 (A), UNIV NANJING AERONAUTICS, 2009-09-30	1-7
A	"Structural, magnetic, and dielectric properties of nanocrystalline Cr-substituted $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite", Adel Maher Wahbaa et Al, Elsevier, 21 November 2013	1-7
A	Magnetic properties of nanocrystalline $\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Gd}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ ferrite at low temperatures, Lijun Zhao et AL, Elsevier, 19 April 2006	1-7

**\*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 1-7 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-7 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 : CN101545159 (A)

D2 : "Structural, magnetic, and dielectric properties of nanocrystalline Cr-substituted  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrite", Adel Maher Wahbaa et Al, Elsevier, 21 November 2013

### 1. Nouveauté (N) :

Aucun document de l'état de l'art cité ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-7, par conséquent, l'objet des revendications 1-7 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 considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue un matériau nanoferrite spinelle ayant la formule générale :  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  avec  $0 < x < 0.5$ ,  $0 < y < 0.2$  avec M étant une terre rare comme Sm et La (voir page 5 et revendication 3).

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que les proportions stœchiométriques des précurseurs Co est de 0,8 et Ni est de 0,2 ce qui n'est pas couvert par la divulgation de D1 vu que  $0 < x < 0.5$  et le matériau préparé selon la demande a une aimantation à saturation entre 30 et 40 emu/g.

Le problème à résoudre peut être considéré comme la fourniture d'un matériau ferrite alternatif.

Le document D2 divulgue un matériau  $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  substitué par Cr ( $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Cr}_y\text{Fe}_{2-y}\text{O}_4$ ) ( $y=0.00, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75$ ) ayant une aimantation à saturation pouvant aller de 27,7 à 67,2 emu/g. le dopage par une terre rare n'est pas divulgué dans D2.

Ainsi, la solution proposée par la présente demande peut être considéré comme impliquant une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13. étant donné que la caractéristique distinctive n'est pas divulgué dans D1 ou D2 et l'homme de métier ne trouve aucune incitation de l'état de l'art D1-D2 lui permettant de modifier les conditions stœchiométriques des précurseurs Ni et Co ou les précurseurs pour arriver au matériau avec une aimantation à saturation comprise entre 30 et 40 emu/g tel que revendiqué dans la revendication 1.

L'objet des revendications dépendantes 2-7 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.