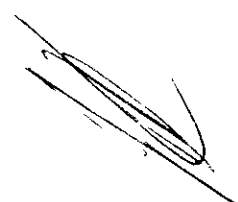




Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

05-41766

54. TITULO

MATERIAL QUE TRANSFORMA LA LUZ Y QUE INCLUYE COMO ADITIVO UN

SILICATO DE BARIO Y DE MAGNESIO

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS

DOMICILIO

La Rochelle, Francia,

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438,019 de Usaquén,

22. BOGOTA, D.C.,


Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PETITO

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 05041766 00000000

Folios: 49 on

Fecha (AMB): 2005-05-02 17:24:50

Trámite : 011 PCT-PATENT 370 FASE NACI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

1

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☒ Capítulo I.

☐ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**

 Nombre: **RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS**

sociedad constituida y existente bajo las leyes de Francia.

 Dirección: Z.I. 28, rue Chef de Bale,
F-17041 La Rochelle,
Francia.

 Domicilio: La Rochelle,
Francia.

IDENTIFICACIÓN

 C.C. ☐ NIT ☐

 C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

 Nombre: **EMILIO FERRERO**

 Dirección: **Carrera 4ª. No. 72-35**

 Teléfono: **347 36 11**

 Fax: **217 92 11**

 E-mail: **clientes@camyp.com.**

 Domicilio: **Bogotá, Colombia.**

IDENTIFICACIÓN

 C.C. ☒ NIT ☐

 C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

 Número **438.019** T.P **31.929**

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

 1. **Wilfried BLANC**
14, avenue Boylesve,
F-06100 Nice,
Francia.

 3. **Claude FOUASSIER**
12, rue de la Chênale,
F-33170 Gratignan,
Francia.

 2. **Claude CEINTRY**
17, Chemin de l'Auberderie,
F-78160 Marly-le-Roi,
Francia.

 4. **Thierry LE MERCIER**
53 bis, Boulevard Arago,
F-75015, Paris,
Francia.

5

PCT (86)

 Solicitud Internacional No. **PCT/FR2003/003283**

 Fecha: **4 de noviembre de 2003**

 Publicación Internacional No. **WÓ 2004/044090 A1**

 Fecha: **27 de mayo de 2004**

6

Título (54)

**MATERIAL QUE TRANSFORMA LA LUZ Y QUE INCLUYE COMO ADITIVO UN
SILICATO DE BARIO Y DE MAGNESIO**

7

Clasificación Internacional (51) C09K 11/79

8

Prioridad

 SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

FR.

(32) Fecha

5 de noviembre de 2002

(31) Número de Solicitud

02/13832

9

Comprobante de pago No.: 05 - 29.756
Fecha: 25 de abril de 20005

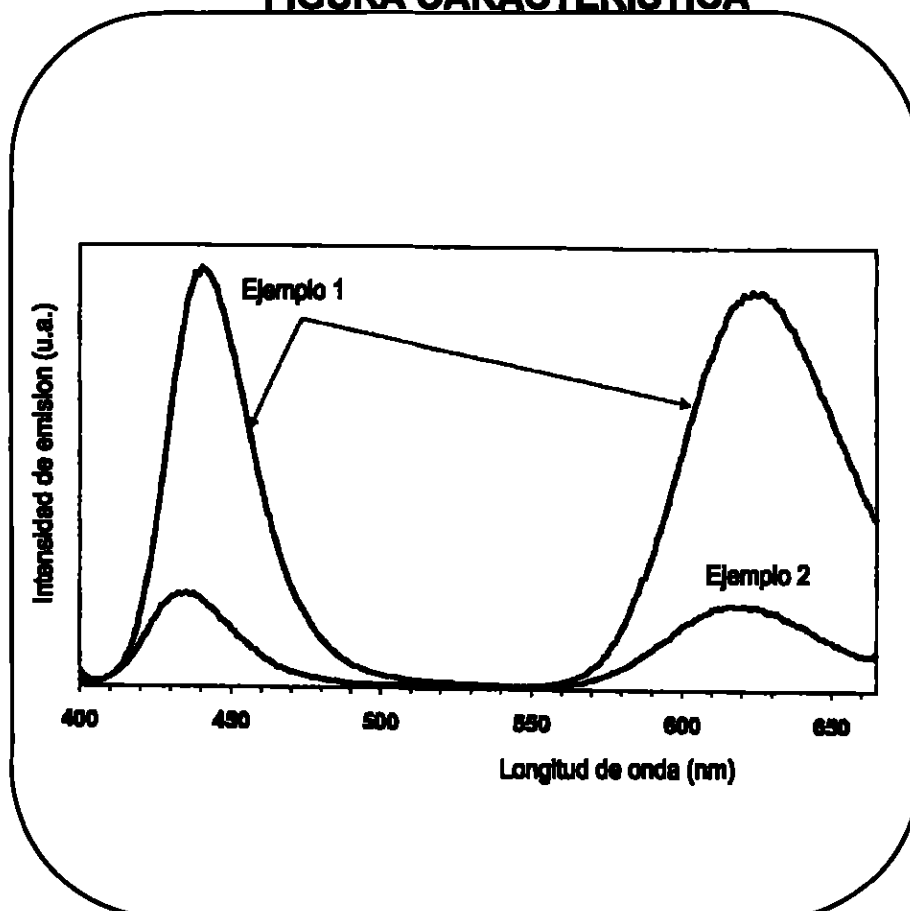
10

Anex s:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 443.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA :

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

(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
27 mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/044090 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C09K 11/79, C08K 3/34, 3/00, A01G 9/00, A61K 7/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003283

(22) Date de dépôt international :
4 novembre 2003 (04.11.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/13832 5 novembre 2002 (05.11.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA ELECTRONICS AND CATALYSIS [FR/FR]; Z.L -
26, rue Chef de Baie, F-17041 La Rochelle (FR).

(72) Inventeurs; et
(73) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BLANC,
Wilfried [FR/FR]; 14, avenue Royleve, F-06100 Nice
(FR). CEINTREY, Claude [FR/FR]; 17, Chemin de
l'Auberderie, F-78160 Marly-le-Roi (FR). FOUASSIER,
Claude [FR/FR]; 12, rue de la Chénais, F-33170 Grati-
gnan (FR). LE MERCIER, Thierry [FR/FR]; 53 bis,
Boulevard Arago, F-75013 Paris (FR).

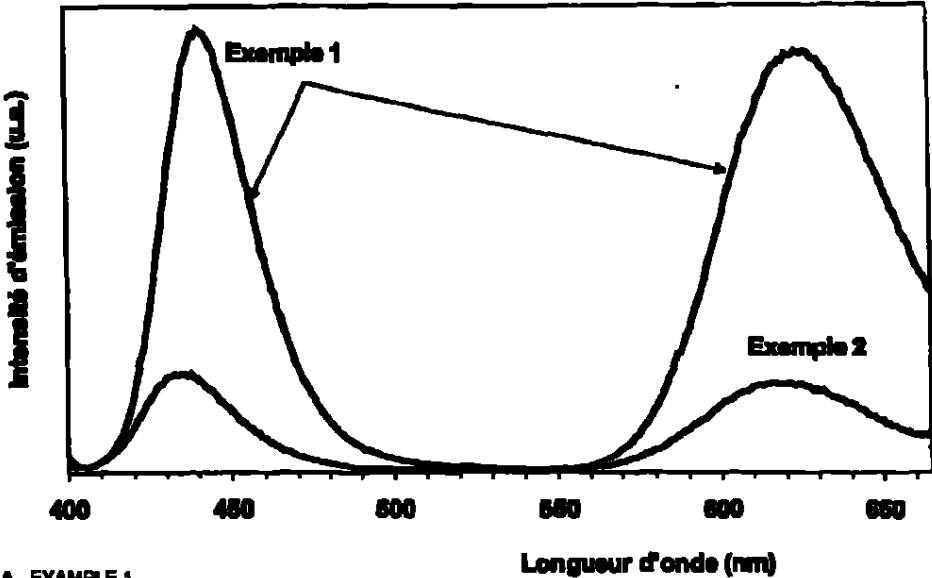
(74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; Direction de la
Propriété Industrielle, 40, rue de la Hais-Coq, F-93306
Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CY, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GR, GU, HT, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: LIGHT TRANSFORMING MATERIAL COMPRISING AS ADDITIVE A BARIUM AND MAGNESIUM SILICATE

(54) Titre : MATERIAU TRANSFORMANT LA LUMIERE COMPRENANT COMME ADDITIF UN SILICATE DE BARYUM
ET DE MAGNESIUM



A...EXAMPLE 1
B...INTENSITY OF EMISSION (U.A.)
C...EXAMPLE 2
D...WAVELENGTH (NM)

(57) Abstract: The invention concerns a light transforming material, in particular for greenhouse walls, comprising as additive a barium and magnesium silicate of formula $Ba_{1-x}Mg_xSi_2O_7$ (1), wherein $0 < x = 0.3$ and $0 < y = 0.3$. Said material is capable of transforming solar energy of UV range into a red light. Said material can also be used in paints and cosmetics.

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/044090 A1



MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(B4) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet océanien (AU, BI, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet 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 reçues

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

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau transformant la lumière, notamment pour parois de serres, comprenant à titre d'additif un silicate de baryum et de magnésium de formule: $Ba_{x-2}Ba_{2x}Mg_{1-y}Mn_ySi_2O_8$ (1) dans laquelle $0 < x \leq 0,3$ et $0 < y \leq 0,3$. Ce matériau est capable de transformer l'énergie solaire de la gamme des UV en une lumière rouge. Ce matériau peut aussi être utilisé dans les domaines des peintures et de la cosmétique.

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

AVIS INFORMANT LE DÉPOSANT DE LA
COMMUNICATION DE LA DEMANDE
INTERNATIONALE AUX OFFICES DÉSIGNÉS

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Destinataire :

DUBRUC, Philippe
Direction de la Propriété Industrielle
40, rue de la Hale-Coq
F-93306 Aubervilliers
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année)
27 mai 2004 (27.05.2004)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
R 02141

AVIS IMPORTANT

Demande internationale n°
PCT/FR2003/003283

Date du dépôt international (jour/mois/année)
04 novembre 2003 (04.11.2003)

Date de priorité (jour/mois/année)
05 novembre 2002 (05.11.2002)

Déposant

RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS etc

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants :

AU, AZ, BY, CH, CN, CO, DZ, EP, HU, JP, KG, KP, KR, MD, MK, MZ, RU, TM, US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:

AE, AG, AL, AM, AP, AT, BA, BB, BG, BR, BZ, CA, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EA, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, ID, IL, IN, IS, KE, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MG, MN, MW, MX, NI, NO, NZ, OA, OM, PG, PH, PL, PT, RO, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 27 mai 2004 (27.05.2004) sous le numéro WO 2004/044090

4. **DELAIS** pour la présentation d'une demande d'examen préliminaire international et pour l'ouverture de la phase nationale

Le délai applicable pour l'ouverture de la phase nationale sera, sous réserve de ce qui est dit au paragraphe suivant, de 30 MOIS à compter de la date de priorité, non seulement en ce qui concerne tout office élu lorsqu'une demande d'examen préliminaire international aura été présentée avant l'expiration du délai de 19 mois à compter de la date de priorité (voir l'article 39.1)), mais également en ce qui concerne tout office désigné, en l'absence de présentation d'une telle demande d'examen, lorsque l'article 22.1) tel que modifié avec effet au 1^{er} avril 2002 sera applicable audit office désigné. Pour plus de renseignements, voir la *Gazette du PCT* no 44/2001 du 1^{er} novembre 2001, pages 19927, 19933 et 19935, ainsi que le bulletin *PCT Newsletter*, numéros d'octobre et de novembre 2001 et de février 2002.

En pratique, des délais autres que celui de 30 mois vont continuer de s'appliquer, pour des durées variables, en ce qui concerne certains offices désignés et élus. Pour des mises à jour régulières quant aux délais applicables (20, 21, 30 ou 31 mois ou autre délai), office par office, on se reportera à la *Gazette du PCT*, au bulletin *PCT Newsletter* ainsi qu'aux chapitres nationaux pertinents dans le volume II du *Guide du déposant du PCT*, accessibles sur le site Internet de l'OMPI, par l'intermédiaire de liens à partir de diverses pages du site, y compris celles de la *Gazette*, de la *Newsletter* et du *Guide*, à l'adresse suivante : <http://www.wipo.int/pct/fr/index.html>.

Quant à la présentation d'une demande d'examen préliminaire international, voir le *Guide du déposant du PCT*, volume I/A, chapitre IX. Seul un déposant qui est ressortissant d'un État contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international (actuellement, tous les États contractants du PCT sont liés par le chapitre II).

Le déposant est seul responsable du respect de tous les délais visés ci-dessus.

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

Fonctionnaire autorisé

Philippe Becamel

n° de télécopieur+41 22 740 14 35

n° de télécopieur+41 22 338 71 40

Formulaire PCT/IB/308 (avril 2002)

MATERIAU TRANSFORMANT LA LUMIERE COMPRENANT COMME ADDITIF
UN SILICATE DE BARYUM ET DE MAGNESIUM .

5

La présente invention concerne un matériau transformant la lumière, notamment pour parois de serres, comprenant comme additif un silicate de baryum et de magnésium.

10 Par « matériau transformant la lumière », on entend au sens de la présente description un matériau qui est notamment capable de transformer un rayonnement UV en lumière rouge. Le besoin en un tel matériau existe dans plusieurs domaines techniques.

15 Ainsi, les polymères et les verres minéraux sont largement utilisés pour la fabrication de parois pour serres pour l'agriculture. Ces polymères ou ces verres minéraux doivent répondre à des caractéristiques techniques spécifiques pour permettre une protection et un développement optimaux des cultures.

20 On recherche en particulier des matériaux qui permettent une utilisation la plus efficace possible des radiations solaires. On sait notamment que les radiations dans le domaine du rouge-orange c'est dire pour des longueurs d'onde entre environ 500nm et environ 700nm sont particulièrement utiles pour le développement des plantes, elles favorisent notamment la photosynthèse, alors que les radiations du domaine de l'ultra-violet ne sont pas absorbées par celles-ci.

25 Il existe aussi d'autres domaines, comme le domaine de la cosmétique ou encore celui des peintures, dans lesquels on cherche des matériaux qui peuvent émettre notamment dans le rouge lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement UV.

30 L'objet de la présente invention est de fournir un matériau qui soit capable de transformer un rayonnement UV et notamment l'énergie solaire de la gamme des UV, en une lumière rouge, en particulier en une lumière qui soit plus facilement assimilable ou utilisable pour les plantes.

35 Dans ce but, le matériau transformant la lumière selon l'invention est du type comprenant une matrice et un additif et il est caractérisé en ce qu'il comprend à titre d'additif un composé de formule :



dans laquelle $0 < x \leq 0,3$ et $0 < y \leq 0,3$.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre et du dessin annexé dans lequel :

- la figure 1 est un graphe qui représente les spectres d'émission de deux additifs selon l'invention pour une longueur d'onde d'excitation de 370nm;
- la figure 2 est un graphe qui représente le spectre d'excitation d'un additif selon l'invention pour une longueur d'onde d'émission de 623nm;
- la figure 3 est un graphe qui représente la variation d'intensité de l'absorption (1-R, R désignant l'intensité de réflexion diffuse) en fonction de la longueur d'onde pour un additif de l'invention, mesurée en mode synchrone à l'aide d'un spectrophotomètre équipé d'un monochromateur avant et d'un monochromateur arrière.

L'invention s'applique à tout type de matériau à base d'une matrice et d'un additif et qui, de par ses propriétés mécaniques et/ou optiques, est utilisé ou susceptible d'être utilisé dans une application dans laquelle on cherche à transformer un rayonnement UV en lumière rouge notamment ou bien à transformer les rayonnements UV, et notamment les rayonnements UV de la lumière solaire, en des rayonnements moins énergétiques.

Cette matrice peut être une fibre, naturelle ou non, telle que la soie, la laine, le coton, le chanvre ou encore la viscose, le nylon, les polyamides, le polyester et leurs copolymères.

La matrice peut être aussi un verre minéral (silicate) ou organique.

La matrice peut encore être à base d'un polymère notamment de type thermoplastique.

A titre d'exemple de polymères thermoplastiques convenables pour l'invention on peut citer : les polycarbonates comme le poly[méthane bis(4-phényl) carbonate], le poly[1,1-éther bis(4-phényl) carbonate], le poly[diphénylméthane bis(4-phényl)carbonate], le poly[1,1-cyclohexane bis(4-phényl)carbonate] et les polymères de la même famille; les polyamides comme le poly(acide 4-amino butyrique), le poly(hexaméthylène adipamide), le poly(acide 6-aminohéxanoïque), le poly(m-xylylène adipamide), le poly(p-xylylène sébacamide), le poly(2,2,2-triméthyl hexaméthylène téréphtalamide), le poly(métaphénylène isophtalamide), le poly(p-phénylène téréphtalamide), et les polymères de la même famille; les polyesters comme le poly(éthylène azélate), le poly(éthylène-1,5-naphtalate, le poly(1,4-cyclohexane diméthylène téréphtalate), le poly(éthylène oxybenzoate), le poly(para-hydroxy benzoate), le poly(1,4-cyclohexyldène diméthylène téréphtalate), le poly(1,4-cyclohexyldène diméthylène téréphtalate), le polyéthylène téréphtalate, le

polybutylène téréphtalate et les polymères de la même famille; les polymères vinyliques et leurs copolymères comme l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le chlorure de polyvinyle; le polyvinyle butyral, le chlorure de polyvinylidène, les copolymères éthylène- acétate de vinyle, et les polymères
5 de la même famille; les polymères acryliques, les polyacrylates et leurs copolymères comme l'acrylate de polyéthyle, le poly(n-butyl acrylate), le polyméthylméthacrylate, le polyéthyl méthacrylate, le poly(n-butyl méthacrylate), le poly(n-propyl méthacrylate), le polyacrylamide, le polyacrylonitrile, le poly(acide acrylique), les copolymères éthylène- acide
10 acrylique, les copolymères éthylène- alcool vinylique, les copolymères de l'acrylonitrile, les copolymères méthacrylate de méthyle -styrène, les copolymères éthylène-acrylate d'éthyle, les copolymères méthacrylate-butadiène-styrène, l'ABS, et les polymères de la même famille; les polyoléfines comme le poly(éthylène) basse densité, le poly(propylène)) et en général les
15 alpha oléfinés d'éthylènes et de propylène copolymérisées avec d'autres alpha oléfinés telles que les 1-butène, et 1-hexènes qui peuvent être utilisées jusqu'à moins de 1%. D'autres comonomères utilisés peuvent être des oléfinés cycliques telles que le 1,4-hexadiène, le cyclopentadiène et l'éthylidène norbornène. Les copolymères peuvent aussi être un acide
20 carboxylique tel que l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique. On peut enfin mentionner le poly(éthylène) chloré basse densité, le poly(4-méthyl-1-pentène), le poly(éthylène), le poly(styrène).

Parmi ces polymères thermoplastiques, on préfère tout particulièrement les polyéthylènes dont les PEBD (polyéthylènes basse densité), les LLDPE
25 (polyéthylènes basse densité linéaires), les polyéthylènes obtenus par synthèse métallocène, le PVC (polychlorure de vinyle), le PET (polyéthylène téréphtalate), le polyméthylméthacrylate, les copolyoléfinés telles que l'EVA (polyéthylène d'alcool vinylique ou éthylène vinyl acétate), les mélanges et copolymères à base de ces (co)polymères, le polycarbonate

30 Le polymère peut se présenter sous une forme rigide et d'une feuille ou d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur par exemple dans le cas du chlorure de polyvinyle, du méthacrylate de méthyle ou du polycarbonate. Il peut aussi se présenter sous forme d'un film de quelques dizaines de microns voire quelques microns à quelques dizaines de millimètre d'épaisseur par
35 exemple dans le cas des polyuréthanes, des copolymères éthylène-acétate de vinyle, des polyéthylènes à basse densité ou des copolymères éthylène-tétrafluoroéthylène ou du chlorure de polyvinyle.

Ces films, ces feuilles ou ces plaques peuvent constituer à eux seuls la matrice du matériau selon l'invention. Mais une constitution plus complexe peut aussi être envisagée. Ainsi, le matériau de l'invention peut être déposé sur, ou associé avec un autre substrat, tel que les thermoplastiques décrits précédemment. Ce dépôt ou cette association peut se faire par les méthodes connues de coextrusion, lamination, enduction. Des structures multicouches peuvent être formées d'une ou de plusieurs couches de matériau selon l'invention, associées par des couches de liant de coextrusion à une ou plusieurs autres couches d'un ou de plusieurs polymères thermoplastiques (par exemple le polyéthylène, le polychlorure de vinyle) le ou lesquels peuvent constituer un élément support, majoritaire dans la constitution du film. Les films ainsi obtenus peuvent être monoétirés, biétirés selon les techniques connues de transformation des thermoplastiques. Les feuilles ou les plaques peuvent être découpées, thermoformées, estampées afin de leur donner la forme voulue.

Le matériau de l'invention peut aussi se présenter sous la forme d'une matrice à base d'une peinture ou vernis ou d'un latex, cette matrice pouvant être déposée en revêtement sur un substrat organique ou minéral comme un verre.

Par peinture ou vernis on entend les formulations ou compositions désignées habituellement par ce terme dans le domaine technique des peintures et qui sont par exemple à base des résines en émulsion suivantes : résines alkydes dont la plus courante est dénommée glycérophtalique; les résines modifiées à l'huile longue ou courte; les résines acryliques dérivées des esters de l'acide acrylique (méthylque ou éthylque) et méthacrylique éventuellement copolymérisées avec l'acrylate d'éthyle, d'éthyl-2 hexyle ou de butyle ainsi que les résines acryliques-isocyanates; les résines vinyliques comme par exemple l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle, le butyralpolyvinyle, le formaldéhydepolyvinyle, et les copolymères chlorure de vinyle et acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène; les résines aminoplastes ou phénoliques le plus souvent modifiées; les résines polyester; les résines polyuréthanes; les résines époxy; les résines silicones; les résines cellulosiques ou nitrocellulosiques.

On entend par latex les dispersions aqueuses de particules de polymères issu de procédés classiques de (co)polymérisation en émulsion de monomères organiques polymérisables.

Ces monomères organiques peuvent être choisis par exemple parmi les (méth)acrylate d'alkyle, les esters alpha, beta-éthyléniquement insaturés; les esters et les hémis-esters d'acides polycarboxyliques alpha, beta-

éthyléniquement insaturés; les halogénures vinyliques; les vinyl aromatiques; les diènes aliphatiques conjugués; les nitriles alpha, beta-éthyléniquement insaturés; les latex polyacétate de vinyle, les isocyanates, les polyols.

Selon l'invention, le matériau tel que décrit ci-dessus contient à titre d'additif un silicate de baryum et de magnésium, dopé avec de l'euprium, qui peut être considéré en substitution partielle du baryum, et avec du manganèse, qui peut être considéré en substitution partielle du magnésium, ce silicate répondant à la formule (1) qui a été donnée plus haut.

Lorsqu'il est soumis à une excitation UV ou proche UV (UVA), c'est à dire à un rayonnement dans une gamme de longueur d'onde comprise entre environ 250 nm et environ 390 nm, cet additif a pour propriété d'émettre notamment dans le rouge et aussi dans le bleu c'est à dire dans une gamme de longueur d'onde comprise entre environ 370 nm et environ 400 nm (entre 400 nm et 500 nm pour le bleu et entre 550 nm et 700 nm pour le rouge) avec un bon rendement.

Selon un premier mode de réalisation, le composé répond à la formule (1) précitée dans laquelle $0,0001 \leq x \leq 0,25$ et $0,0001 \leq y \leq 0,25$.

Selon un autre mode de réalisation plus particulier, le composé répond à la formule (1) précitée dans laquelle $0,01 \leq x \leq 0,25$ et $0,01 \leq y \leq 0,25$.

On peut noter qu'il est avantageux d'avoir une concentration en euprium dans le composé d'au moins 0,01% pour obtenir une émission de meilleure intensité. Il est aussi avantageux d'avoir une concentration en euprium et en manganèse d'au plus 25% afin de limiter au maximum des phénomènes d'auto-extinction gênants. Les pourcentages indiqués ci-dessus correspondent aux taux de substitution en mole des ions dopants Eu^{2+} et Mn^{2+} respectivement aux ions Ba^{2+} et Mg^{2+} .

Selon un autre mode de réalisation préféré, le composé de formule (1) vérifie les valeurs de x et y suivantes : $0,01 \leq x \leq 0,03$ et $0,04 \leq y \leq 0,06$. Pour ces valeurs de x et de y l'intensité d'émission est la plus importante.

Enfin, dans le composé de formule (1), le baryum, le magnésium et le silicium peuvent être partiellement substitués par d'autres éléments que ceux qui ont été décrits plus haut. Ainsi, le baryum peut être partiellement substitué par du calcium et/ou du strontium dans une proportion qui peut aller jusqu'à environ 30%, cette proportion étant exprimée par le rapport atomique substituant/(substituant+baryum). Le magnésium peut être partiellement substitué par du zinc dans une proportion qui peut aller jusqu'à environ 30%, cette proportion étant aussi exprimée par le rapport atomique $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Mg})$. Enfin, le silicium peut être partiellement substitué par du germanium, de

l'aluminium et/ou du phosphore dans une proportion qui peut aller jusqu'à environ 10%, cette proportion étant exprimée par le rapport atomique substituante/(substituante+silicium).

La quantité de silicate dans le matériau peut être comprise notamment
5 entre 0,01% et 10% en masse par rapport à la masse totale du matériau, plus particulièrement entre 0,1% et 1%. Ces valeurs sont données à titre d'exemple uniquement et elles peuvent varier en fonction de la nature de la matrice. La valeur basse est fixée en fonction de l'intensité de l'effet recherché que l'on désire obtenir. La valeur haute n'est pas critique, généralement on ne dépasse
10 pas la valeur au delà de laquelle une quantité supplémentaire n'apporte pas d'avantage ou d'effet supplémentaire par rapport à d'autres contraintes par exemple des contraintes de coût.

Alors qu'un silicate de baryum et de magnésium dopé à l'europlum émet dans le bleu, la présence de manganèse comme dopant permet d'orienter
15 l'émission de ce composé vers le rouge. Il est possible de régler la colorimétrie de l'émission de l'additif de l'invention en faisant varier le rapport Eu/Mn.

Par ailleurs, l'additif de l'invention présente une capacité d'absorption des UV ce qui lui permet d'assurer aussi une fonction anti-UV et donc de protéger contre les UV les matériaux dans lesquels il est incorporé.

20 Le silicate utilisé pour l'invention se prépare généralement par une réaction à l'état solide à haute température.

Comme produit de départ, on peut utiliser directement les oxydes des métaux requies ou des composés organiques ou minéraux susceptibles de former ces oxydes par chauffage comme les carbonates, oxalates,
25 hydroxydes, acétates, nitrates, borates de dits métaux.

On forme un mélange intime aux concentrations appropriées de tous les produits de départ à l'état finement divisé.

On peut également envisager de préparer un mélange de départ par co-précipitation à partir de solutions des précurseurs des oxydes désirés, par
30 exemple en milieu aqueux.

Le mélange des produits de départ est ensuite chauffé au moins une fois pendant une période comprise entre une heure et une centaine d'heures environ, à une température située entre environ 500°C et environ 1600°C; il est préférable d'effectuer le chauffage au moins en partie sous une
35 atmosphère réductrice (hydrogène dans l'argon par exemple) pour porter totalement l'europlum à l'état divalent.

Il n'y a pas de limitation à la forme, la morphologie, la granulométrie moyenne ou la répartition de granulométrie des silicates ainsi obtenus. Ces

produits peuvent être broyés, micronisés, tamisés et traités en surface, notamment par des additifs organiques, pour en faciliter la compatibilité ou la dispersion dans le milieu d'application.

- Le matériau de l'invention, outre la matrice à base des éléments décrits précédemment comme la fibre, le polymère, la peinture ou le vernis ou le latex, et le composé à base de silicate de baryum et de magnésium précité, peut également comprendre, de manière connue, d'autres additifs, tels que par exemple des stabilisants, des plastifiants, des ignifugeants, des colorants, des azurants optiques, des lubrifiants, des agents anti-collage (anti-blocking), des agents matifiants, des agents de mise en œuvre, des élastomères ou des compositions d'élastomères (par exemple des copolymères acryliques ou des copolymères de méthacrylate butadiène styrène) permettant d'améliorer la souplesse ou la résistance mécanique des films ou des feuilles, des agents d'adhésion (par exemple des polyoléfines greffées par de l'anhydride maléique permettant l'adhésion sur du polyamide), des agents dispersants permettant une meilleure répartition du silicate dans le matériau ou tout autre additif nécessaire à la réalisation de structure de films thermoplastique multicouches notamment ceux connus et souvent utilisés pour la réalisation de film pour serre (par exemple anti-goutte, anti buée) ou bien encore des catalyseurs.
- Cette liste n'a aucun caractère limitatif.

- Toute méthode permettant d'obtenir une dispersion du silicate de formule (1) dans une matrice et notamment dans un composé macromoléculaire du type des polymères, latex et peintures ou vernis précités peut être utilisée pour réaliser le matériau de l'invention. Notamment, un premier procédé consiste à mélanger le silicate et les autres additifs précités dans un composé thermoplastique sous forme fondue et à éventuellement soumettre le mélange à un cisaillement important, par exemple dans un dispositif d'extrusion bi-vis, afin de réaliser une bonne dispersion. Un autre procédé consiste à mélanger le ou les additifs à disperser aux monomères dans le milieu de polymérisation, puis à effectuer la polymérisation. Un autre procédé consiste à mélanger à un polymère thermoplastique sous forme fondue, un mélange concentré d'un polymère thermoplastique et d'additifs dispersés, préparé par exemple selon l'un des procédés décrits précédemment.

- Le silicate peut être introduit dans le milieu de synthèse du composé macromoléculaire, ou dans un polymère thermoplastique fondu sous une forme quelconque. Il peut par exemple être introduit sous forme d'une poudre solide ou sous forme d'une dispersion dans de l'eau ou dans un dispersant organique.

Un procédé adapté aux peintures ou vernis ou aux latex consiste à disperser directement le composé silicate sous forme de poudre dans le latex ou la peinture ou le vernis, par exemple par agitation, ou bien à préparer un concentré de poudre en milieu liquide ou pâteux lequel est ensuite ajouté au peintures ou vernis ou au latex. Le concentré peut être préparé dans un milieu aqueux ou solvant, avec éventuellement des tensioactifs, des polymères hydrosolubles ou hydrophobes ou bien encore comportant des extrémités hydrophiles et hydrophobes, polaires ou non, nécessaires à la stabilisation du mélange pour en éviter la décantation. Il n'y a pas de limitation aux additifs qui peuvent entrer dans la composition du concentré.

Le matériau de l'invention peut être tout particulièrement utilisé dans la fabrication ou dans la construction des parois de serres. Le terme « serre » doit être compris ici au sens large comme couvrant tout type d'abris utilisés dans l'agriculture pour la protection et le développement des cultures. Par exemple, il peut s'agir des serres et grand tunnels plastiques, des serres en verre, des grands abris, des semi forçages, des bâches à plat, des paillages etc tels que décrits dans la brochure éditée par le CIPA (Congrès International du Plastique dans l'Agriculture) 65 rue de Prony, Paris, « L'évolution de la plasticulture dans le Monde » par Jean-Pierre Jouët.

L'invention concerne donc des parois pour serres qui comprennent un matériau tel que décrit ci-dessus.

Le matériau de l'invention peut aussi être utilisé dans le domaine de la cosmétique, en particulier dans la préparation des vernis à ongles et des gels coiffants.

- Les vernis à ongles contiennent généralement :
- un agent filmogène à base de nitrocellulose,
 - une résine, résine dammer naturelle ou résine synthétique du type formaldéhyde-sulfamide, résine polystyrène, résine polyvinyle etc...,
 - un plastifiant par exemple, le phtalate de diéthyle, le phtalate de dibutyle, le phtalate de dioctyle, le tricrésylphosphate, le stéarate de n-butyle, le diacétate de résorcline ou leur mélange,
 - un dissolvant tel que l'alcool éthylique, isopropylique, butylique, isobutylique, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle ou le plus souvent le mélange de ces solvants,
 - un diluant, notamment le toluène ou le xylène,
 - éventuellement d'autres additifs, parfum ou produit nacrant (flocons de mica enrobés d'oxychlorure de bismuth ou de dioxyde de titane).

On donne ci-après un exemple de composition-type :

- de 10 à 15% en poids de nitrocellulose,
- de 10 à 15% en poids de résine,
- de 3 à 5% en poids de plastifiant(s),
- q.s.p. 100% en poids de solvant(s).

5 Dans la mise en œuvre de l'invention visée ici, le vernis constitue la matrice et le composé de formule (1) est présent comme additif dans cette matrice. Pour la préparation de ce vernis, le composé est généralement broyé dans une masse plastique constituée de nitrocellulose et de plastifiant(s) qui est ensuite mise en solution dans le(s) solvant(s). La quantité de composé
10 utilisée est habituellement de 1% à 5% en masse par rapport au vernis. Il est à noter que ces valeurs sont données à titre indicatif et qu'elles ne sont pas critiques. Elles peuvent être modifiées en fonction de l'intensité de l'effet recherché, c'est à dire la luminescence dans le rouge, et des contraintes de coûts. L'invention concerne donc aussi des vernis à ongles qui comprennent un
15 composé de formule (1) tel que décrit ci-dessus.

Les gels coiffants contiennent généralement :

- de l'eau à titre de solvant;
- un gélifiant qui peut être par exemple l'hydroxyéthyle cellulose, un copolymère éthylène-anhydride maléique ou un carbomère (homopolymère de
20 l'acide acrylique réticulé avec un allyle éther de pentaérythritol, un allyle éther de sucrose ou un allyle éther de propylène);
- un polymère fixant qui peut être notamment la polyvinyle pyrrolidone (PVP), un mélange polyvinyle pyrrolidone/acétate de vinyle, des terpolymères;
- un agent conditionnant comme le polyquaternium-11, le
25 polyquaternium-4 ou le polyquaternium-7, un mélange PVP/copolymère de diméthylaminoéthylméthacrylate, un guar;
- un agent plastifiant comme le diméthicone copolyol.

Pour la mise en œuvre de l'invention dans ce type de gels, le gel constitue la matrice et le composé de formule (1) est présent comme additif
30 dans cette matrice. La quantité de composé utilisée est habituellement de 0,5% à 4% en masse par rapport au gel. On notera là encore que ces valeurs sont données à titre indicatif, qu'elles ne sont pas critiques et qu'elles peuvent être modifiées, là aussi, en fonction de l'intensité de l'effet recherché et des contraintes de coûts.

35 L'invention concerne donc aussi des gels coiffants qui comprennent un composé de formule (1) tel que décrit ci-dessus.

Le matériau de l'invention peut aussi être utilisé dans la fabrication de tissus pour vêtements, dans la construction de bâtiments ou abris, dans

l'industrie automobile. Ainsi, il peut être utilisé dans la fabrication de films luminescents pour des applications non agricoles, pour des peintures luminescentes ou des verres à revêtements luminescents pour les bâtiments ou les automobiles. Le matériau de l'invention peut être utilisé aussi dans des diodes électroluminescentes (LED). Enfin, il peut être employé dans la fabrication de matériaux utilisables dans les bio-technologies.

Des exemples vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation d'un composé répondant à la composition $Ba_3MgSi_2O_8$: 2% Eu^{2+} , 5% Mn^{2+} et correspondant à la formule $Ba_{2,94}Eu_{0,06}Mg_{0,95}Mn_{0,05}Si_2O_8$ (les pourcentages indiqués pour les ions dopants correspondent aux taux de substitution en mole des ions Eu^{2+} et Mn^{2+} respectivement aux ions Ba^{2+} et Mg^{2+}). On procède par voie solide en mélangeant les oxydes $BaCO_3$, Eu_2O_3 , $(MgCO_3)_4Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$, $MnCO_3$ et SiO_2 dans des proportions stoechiométriques. 0,4 mole de NH_4Cl est ajoutée au mélange en tant que flux.

<u>Produits de départ</u>	<u>Quantités mises en œuvre</u>
$BaCO_3$	1,8629 g
Eu_2O_3	0,0339 g
$(MgCO_3)_4Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$	0,2963 g
$MnCO_3$	0,0185 g
SiO_2	0,3858 g
NH_4Cl	0,0687 g

Ces produits de départ sont mélangés de façon homogène par broyage; le mélange, placé dans un creuset en alumine, est introduit dans un four où il subit deux traitements thermiques. Un premier traitement thermique est effectué à 600 °C pendant 4 heures à l'air. Le mélange, de couleur grise, est alors broyé puis replacé au four dans un creuset en alumine. Après une purge de 4 heures du four avec un mélange Ar/H_2 10 %, le mélange est chauffé 4 heures à 1200 °C dans cette atmosphère réductrice. Une rampe de montée et de descente en température de 360 °C/h est employée. Le produit obtenu se présente sous la forme d'une poudre blanche.

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne la préparation d'un composé répondant à la composition $Ba_3MgSi_2O_8$: 2% Eu^{2+} , 20% Mn^{2+} et correspondant à la formule $Ba_{2,84}Eu_{0,08}Mg_{0,8}Mn_{0,2}Si_2O_8$. On procède comme dans l'exemple 1, par voie solide, en mélangeant les oxydes $BaCO_3$, Eu_2O_3 , $(MgCO_3)_4Mg(OH)_2.5H_2O$, $MnCO_3$ et SiO_2 dans des proportions stœchiométriques. 0,4 mole de NH_4Cl est ajoutée au mélange en tant que flux.

	<u>Produits de départ</u>	<u>Quantités mises en œuvre</u>
	$BaCO_3$	1,8629 g
	Eu_2O_3	0,0339 g
	$(MgCO_3)_4Mg(OH)_2.5H_2O$	0,2492 g
	$MnCO_3$	0,0740 g
	SiO_2	0,3858 g
	NH_4Cl	0,0687 g
10	Le mode opératoire est ensuite identique à celui de l'exemple 1.	

Les courbes de la figure 1 donnent, pour les composés ainsi obtenus, le spectre d'émission pour une longueur d'onde d'excitation de 370nm. On voit donc qu'en réponse à une excitation dans le domaine des UV, les composés émettent dans le rouge (pic vers 625nm) et aussi dans le bleu (pic vers 440nm).

Le spectre d'excitation du composé de l'exemple 1, pour la longueur d'onde d'émission 623 nm, est représenté à la figure 2. Il apparaît de cette figure que le rendement maximum est atteint pour une longueur d'onde de 350nm. Entre 350nm et 400nm le rendement relatif varie entre 100% et 78%.

La figure 3 est un graphe, réalisé en mode synchrone, qui représente la variation d'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde du composé de l'exemple 1. Ce graphe fait bien apparaître la capacité d'absorption des UV du composé puisque l'intensité de réflexion est pratiquement nulle pour une longueur d'onde inférieure à environ 425nm.

EXEMPLE 3

Cet exemple illustre l'utilisation dans un film polymère d'un additif selon l'invention.

Le produit obtenu à l'exemple 1 est étuvé pendant 12h à 90°C. Il est ensuite mélangé en mélangeur cube pendant 10 minutes avec du PEBD

Lacqtène 1020FN24, du PEG 400 (agent collant) et un antioxydant Irganox B225. Les formulations mises en œuvre sont les suivantes :

PEBD Lacqtène 1020FN24	1495,5g
Silicate exemple 1	1,5g
Irganox B225 (0,1%)	1,5g
PEG 400 (0,1%)	1,5g
Total	1500g

5 La mise en œuvre est réalisée sur une extrudeuse double vis ZSK30 sur laquelle est adaptée une filière plate de 30cm de largeur et d'ouverture réglable ainsi qu'une machine de film cast permettant d'étirer le film en sortie d'extrudeuse afin de l'amener à l'épaisseur de 100µm.

10 La température dans l'extrudeuse et dans la filière pour film est de 180°C. La température à l'entrée de la machine film cast est de 70°C. Les autres conditions sont les suivantes :

vitesse vis	débit trémie	vitesse cylindres	couple bvis	pression sortie filière
98tpm	4kg/h	2,3m/min	6,3A	49bars

15 Le film obtenu émet une couleur pourpre lorsqu'il est soumis à un éclairage d'une longueur d'onde de 370nm.

EXEMPLE 4

20 Cet exemple donne des résultats de mesures colorimétriques faites sur un polymère du type de celui de l'exemple 3.

On prépare des films de la même manière que dans l'exemple 3 avec le produit de l'exemple 1 qui, toutefois, n'a pas subi de traitement à l'étuve.

On donne ci-dessous les formulations mises en œuvre dans les différents essais.

	Essai 1 témoin	Essai 2	Essai 3	Essai 4 témoin
PEBD Lacqtène 1020FN24	1500g	1497g	1474,5g	1477,5
Silicate exemple 1		1,5g	1,5g	
HALS			22,5g	22,5g
PEG 400 (0,1%)		1,5g	1,5g	
Total	1500g	1500g	1500g	1500g

HALS est un additif connu anti-UV (50% Tinuvin622-50% Chlmasorb 944).

5 Les films réalisés ont une épaisseur comprise entre 110 µm et 130 µm.

Les films obtenus sont placés sur une carte contraste et on mesure les coordonnées chromatiques L, a et b sur un fond blanc avec un spectrocolorimètre Minolta 508d, la composante spéculaire étant incluse. Ces coordonnées sont données dans le système CIE 1976 (L, a et b) tel que défini par la Commission Internationale d'Eclairage et répertorié dans le Recueil des Normes Françaises (AFNOR), couleur colorimétrique n° X08-12, n° X08-14 (1983). On effectue aussi une mesure de Haze avec un haze-mètre XL-211 Hazegard de Byk-Garner.

15 On donne ci-dessous les valeurs obtenues.

	L blanc	L noir	a	b	ΔE blanc	HAZE
Essai 1	92,14	42,98	-0,92	4,06	0	6,4
Essai 2	91,88	42,94	-0,91	4,19	0,3	8,5
Essai 3	92,05	42,89	-0,95	4,07	0,11	7,8
Essai 4	92,05	42,73	-0,95	4,11	0,12	8,8

20 Le film de l'essai 1 est incolore. Le ΔE blanc varie dans des proportions qui sont en deçà des incertitudes de la mesure ce qui montre que l'addition du composé de l'invention n'entraîne pas de modification de la couleur du film, il n'y a pas de jaunissement par exemple. Enfin, la mesure Haze permet d'évaluer la transparence du film. Il n'y a pas non plus de variation significative de la transparence.

25 Enfin, dans la gamme de longueur d'ondes de 250 nm à 750 nm on n'observe aucune modification notable du spectre de transmission entre le film

de l'essai témoin 1 et le film de l'essai 2 ni entre celui de l'essai 3 et celui de l'essai témoin 4.

EXEMPLE 5

5 Cet exemple concerne l'utilisation du produit de l'exemple 1 dans la préparation d'un vernis à ongles.

Ce vernis est une base transparente commercialisée par la société GEMEY (3,55 g) et contenant :

- à titre de solvant : de l'acétate d'éthyle, de l'acétate de butyle et de la
- 10 nitrocellulose
- un copolymère anhydride phtalique/glycerine/décanoate de glycidyle
- de l'alcool isopropylique
- un citrate d'acétyle et de tributyle
- du stéaralkonium hectorite
- 15 - de l'éthyl tosylamide
- de l'acide citrique
- de l'oxyde de polyéthylène
- du mica

On ajoute 3% en masse du produit de l'exemple dans la base ci-dessus.

20 Sous un rayonnement UV de 370 nm, le vernis obtenu émet une lumière pourpre.

EXEMPLE 6

25 Cet exemple concerne l'utilisation du produit de l'exemple 1 dans la préparation d'un gel coiffant.

On utilise un gel coiffant commercialisé par la société Garnier (FRUCTIS STYLE) et contenant :

- de l'eau
- de l'alcool dénaturé
- 30 - un copolymère PVP/Diméthylaminoéthylméthacrylate
- un guar hydroxypropyl
- de l'hydroxypropylcellulose
- une huile de castor hydrogénée PEG40
- du PEG -192 (apricot kernel glycerides)
- 35 - du PEG 70 (mango glycerides)
- de la triéthanolamine
- du polyquaternium - 11
- du diméthicone copolyol

15

- du pentenate de pentasodium
- du 4-benzophenone
- du propylène glycol
- un carbomer

5

- un actif de fruit (citrus limonum)
- un parfum

On ajoute au gel ci-dessus 0,5% en masse de produit de l'exemple .

Sous un rayonnement UV de 370 nm, le gel obtenu émet une lumière
pourpre.

10

REVENDICATIONS

- 5 1- Matériau transformant la lumière du type comprenant une matrice et un additif, caractérisé en ce qu'il comprend à titre d'additif un composé de formule :
- $$\text{Ba}_{2(1-x)}\text{Eu}_x\text{Mg}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Si}_2\text{O}_8 \quad (1)$$
- 10 dans laquelle $0 < x \leq 0,3$ et $0 < y \leq 0,3$.
- 2- Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice est à base d'un polymère.
- 3- Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice est à base d'une peinture ou vernis ou d'un latex.
- 15 4- Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un composé de formule (1) précitée dans laquelle $0,0001 \leq x \leq 0,25$ et $0,0001 \leq y \leq 0,25$.
- 20 5- Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un composé de formule (1) précitée dans laquelle $0,01 \leq x \leq 0,03$ et $0,04 \leq y \leq 0,06$.
- 25 6- Matériau selon l'une des revendications 2 et 4 à 5, caractérisé en ce que la matrice est à base d'un polymère choisi dans le groupe comprenant les polyéthylènes basse densité, les polyéthylènes basse densité linéaires, les polyéthylènes obtenus par synthèse métallocène, le polychlorure de vinyle, le polyéthylène téréphtalate, le polystyrène, le polyméthylméthacrylate, le
- 30 polyéthylène d'alcool vinylique, les mélanges et copolymères à base de ces (co)polymères, le polycarbonate.
- 7- Matériau selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la matrice est un vernis à ongles.
- 35 8- Matériau selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la matrice est un gel collant.

9- Parois de serre, caractérisée en ce qu'elle comprend un matériau selon l'une des revendications 1, 2, 4 à 6.

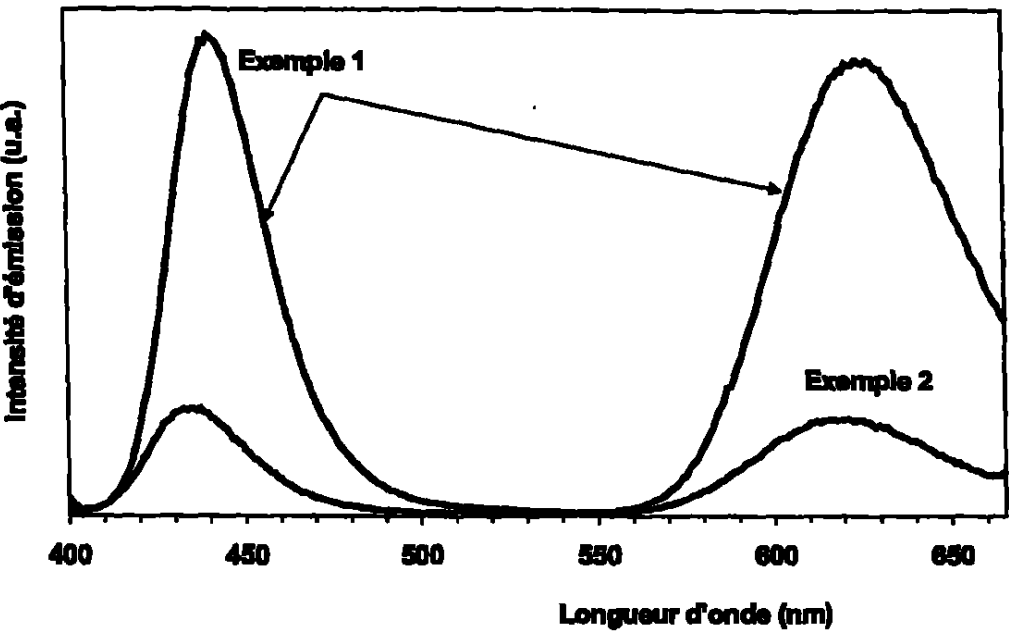


Figure 1

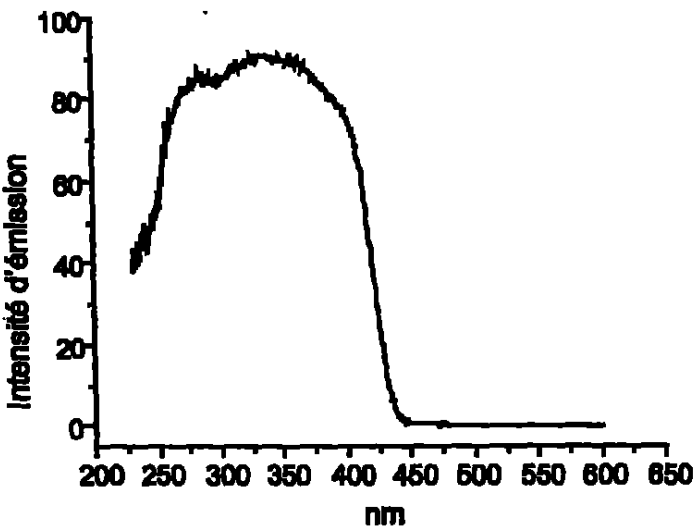


Figure 2

14

2/2

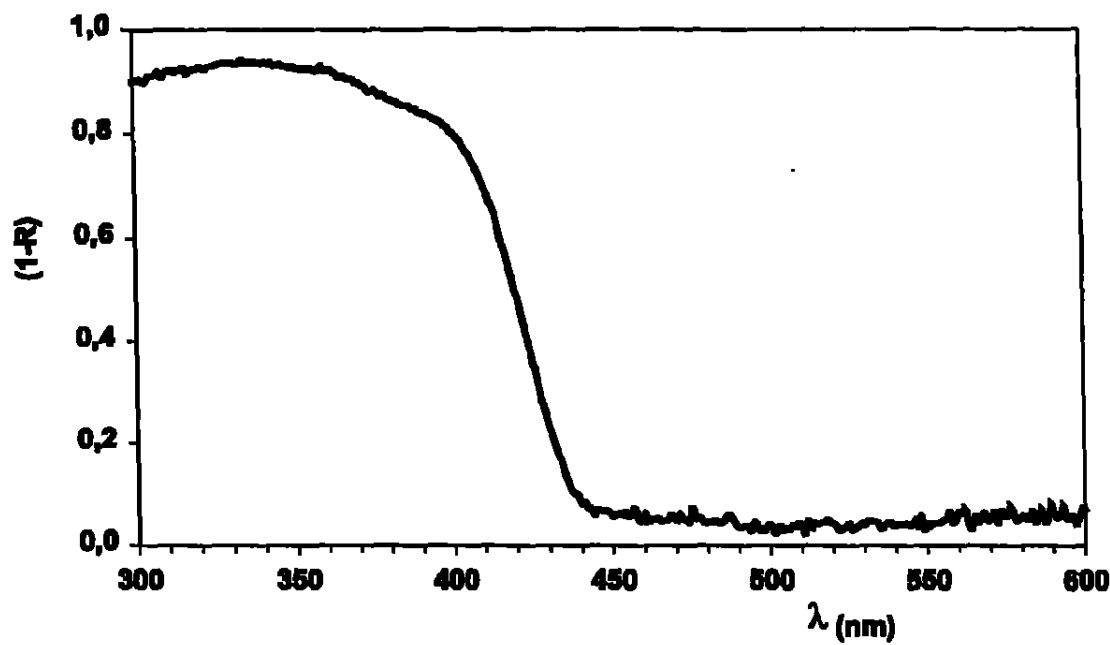


Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 03/03283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09K11/79 C08K3/34 C08K3/00 A0169/00 A61K7/00		
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) IPC 7 C09K C08K A016 A61K		
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, PAJ, INSPEC, COMPENDEX		
G. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 829 546 A (BRITISH THOMSON HOUSTON CO LTD) 2 March 1960 (1960-03-02) the whole document	1-8
Y	US 5 194 332 A (KASENGA ANTHONY F ET AL) 16 March 1993 (1993-03-16) the whole document	1-8
A	EP 0 972 815 A (XIAO ZHIQIANG ;XIAO ZHIGUO (US)) 19 January 2000 (2000-01-19) the whole document	1-6
Y		7,8
A	EP 0 921 172 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 9 June 1999 (1999-06-09) the whole document	1-6
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of box G. ☒ Patent family members are listed in 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 considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 March 2004		Date of mailing of the international search report 30/03/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentkan 2 NL - 8280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 540-5540, Tx. 31 681 epo nl, Fax (+31-70) 540-5516		Authorized officer Doslik, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 03/03283

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 853 706 A (KLAR CINDI) 29 December 1998 (1998-12-29) the whole document	8
Y	DE 201 03 618 U (SEIDENBUSCH) 6 September 2001 (2001-09-06) the whole document	7

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 2002)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/FR 03/03283

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 829546	A	02-03-1960	NONE	
US 5194332	A	16-03-1993	US 5185180 A	09-02-1993
EP 0972815	A	19-01-2000	AU 5396798 A	20-10-1998
			EP 0972815 A1	19-01-2000
			JP 2001518972 T	16-10-2001
			WO 9842798 A1	01-10-1998
			CN 1194292 A ,B	30-09-1998
			US 6093346 A	25-07-2000
EP 0921172	A	09-06-1999	JP 11140437 A	25-05-1999
			CN 1225382 A	11-08-1999
			EP 0921172 A1	09-06-1999
			US 6096243 A	01-08-2000
US 5853706	A	29-12-1998	US 5843415 A	01-12-1998
DE 20103618	U	02-08-2001	DE 20103618 U1	02-08-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 03/03283

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 853 706 A (KLAR CINDI) 29 décembre 1998 (1998-12-29) le document en entier	8
Y	DE 201 03 618 U (SEIDENBUSCH) 6 septembre 2001 (2001-09-06) le document en entier	7

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR 03/03283

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 829546	A	02-03-1960	AUCUN	
US 5194332	A	16-03-1993	US 5185180 A	09-02-1993
EP 0972815	A	19-01-2000	AU 5396798 A	20-10-1998
			EP 0972815 A1	19-01-2000
			JP 2001518972 T	16-10-2001
			WO 9842798 A1	01-10-1998
			CN 1194292 A ,B	30-09-1998
			US 6093346 A	25-07-2000
EP 0921172	A	09-06-1999	JP 11140437 A	25-05-1999
			CN 1225382 A	11-08-1999
			EP 0921172 A1	09-06-1999
			US 6096243 A	01-08-2000
US 5853706	A	29-12-1998	US 5843416 A	01-12-1998
DE 20103618	U	02-08-2001	DE 20103618 U1	02-08-2001

**MATERIAL QUE TRANSFORMA LA LUZ Y QUE INCLUYE COMO ADITIVO
UN SILICATO DE BARIO Y DE MAGNESIO**

5 La presente invención se relaciona con un material que transforma la luz, especialmente para paredes de invernaderos, y que incluye como aditivo un silicato de bario y de magnesio.

 Se entiende por "material que transforma la luz", en el sentido de la
10 presente invención, un material que es especialmente capaz de transformar una radiación UV en luz roja. La necesidad para tal material existe en varios campos técnicos.

 Así, los polímeros y los vidrios minerales son ampliamente utilizados
15 para la fabricación de paredes para invernaderos para la agricultura. Estos polímeros o estos vidrios minerales deben cumplir con características técnicas específicas para permitir una protección y un desarrollo óptimos de los cultivos.

 Especialmente, se buscan materiales que permitan una utilización la
20 más eficaz posible de las radiaciones solares. Especialmente, se sabe que las radiaciones en el campo del rojo-anaranjado, o sea para longitudes de onda entre cerca de 500 nm y cerca de 70 nm son especialmente útiles para el desarrollo de las plantas, favorecen en particular la fotosíntesis, mientras que las radiaciones del campo del ultravioleta no son absorbidas por las mismas.

19

También existen otros campos, como el campo de la cosmética y también el de las pinturas, en los cuales se requiere materiales que pueden emitir especialmente en el rojo cuando están sometidos a una radiación UV.

5 El objeto de la presente invención consiste en suministrar un material que sea capaz de transformar una radiación UV, y especialmente la energía solar de la gama de los UV, en una luz roja, en particular en una luz que sea más fácilmente asimilable o utilizable para las plantas.

10 Con este propósito, el material que transforma la luz según la invención es del tipo que incluye una matriz y un aditivo, y se caracteriza en que incluye a título aditivo un compuesto de fórmula:



15

en la cual $0 < x \leq 0,3$ y $0 < y \leq 0,3$.

Otras características, detalles y ventajas de la invención se indicarán más adelante en forma más completa en la descripción que sigue y en el dibujo
20 anexo en el cual:

- la figura 1 es una gráfica que representa los espectros de emisión de dos aditivos según la invención para una longitud de onda de excitación de 370 nm;

- la figura 2 es una gráfica que representa el espectro de excitación de un aditivo según la invención para una longitud de onda de emisión de 623 nm;

- la figura 3 es una gráfica que representa la variación de intensidad de la absorción ($1-R$, R que designa la intensidad de reflexión difusa) en función de la longitud de onda para un aditivo de la invención, medida en modo sincrónico con la ayuda de un espectrofotómetro equipado con un monocromador delantero y un monocromador trasero.

10 La invención se aplica a cualquier tipo de material a base de una matriz y de un aditivo y que, gracias a sus propiedades mecánicas y/o ópticas, se utiliza o susceptible de ser utilizado en una aplicación en la cual se busca transformar una radiación UV en luz roja especialmente o para transformar las radiaciones UV, y especialmente las radiaciones UV de la luz solar, en
15 radiaciones menos energéticas.

Esta matriz puede ser una fibra, natural o no, tal como la seda, la lana, el algodón, el cáñamo o también la viscosa, el nylon, las poliamidas, el poliéster y sus copolímeros.

20

También, la matriz puede ser un vidrio mineral (silicato) u orgánico.

La matriz también puede ser a base de un polímero especialmente de tipo termoplástico.

A título de ejemplo de polímeros termoplásticos convenientes para la invención, se puede mencionar: los policarbonatos como el poli[metano bis(4-fenil) carbonato], el poli[1,1-éter bis(4-fenil) carbonato], el poli[difenilmetano bis(4-fenil)carbonato], el poli[1,1-ciclohexano bis(4-fenil)carbonato] y los
5 polímeros de la misma familia; las poliamidas como el poli(ácido 4-amino butírico), el poli(hexametileno adipamida), el poli(ácido 6-aminohexanoico), el poli(m-xilileno adipamida), el poli (p-xilileno sebacamida), el poli(2,2,2-trimetil hexametileno tereftalamida), el poli(metafenileno isoftalamida), el poli(p-fenileno tereftalamida), y los polímeros de la misma familia; los poliésteres
10 como el poli(etileno azelato), el poli(etileno-1,5-naftalato, el poli(1,4-ciclohexano dimetileno tereftalato), el poli(etileno oxibenzoato), el poli(para-hidroxi benzoato), el poli(1,4-ciclohexilideno dimetileno tereftalato), el poli (1,4-ciclohexilideno dimetileno tereftalato), el polietileno tereftalato, el polibutileno tereftalato y los polímeros de la misma familia; los polímeros vinílicos y sus
15 copolímeros como el acetato de polivinilo, el alcohol polivinílico, el cloruro de polivinilo; el polivinilo butiral, el cloruro de polivinilideno, los copolímeros etileno- acetato de vinilo, y los polímeros de la misma familia; los polímeros acrílicos, los poliacrilatos y sus copolímeros como el acrilato de polietileno, el poli(n-butil acrilato), el polimetilmetacrilato, el polietil metacrilato, el poli(n-butil
20 metacrilato), el poli(n-propil metacrilato), la poliacrilamida, el poliacrilonitrilo, el poli(ácido acrílico), los copolímeros etileno- ácido acrílico, los copolímeros etileno- alcohol vinílico, los copolímeros del acrilonitrilo, los copolímeros metacrilato de metilo –estireno, los copolímeros etileno-acrilato de etilo, los copolímeros metacrilato-butadieno-estireno, el ABS, y los polímeros de la

misma familia; las poliolefinas como el poli(etileno) baja densidad, el poli(propileno) y en general las alfa olefinas de etilenos y de propileno copolimerizadas con otras alfa olefinas tales como los 1-buteno, y 1-hexeno que pueden ser utilizadas hasta menos del 1%. Otros comonómeros utilizados
5 pueden ser olefinas cíclicas tales como el 1,4-hexadieno, el ciclopentadieno y el etilidenenobomeno. Los copolímeros también pueden ser un ácido carboxílico tal como el ácido acrílico o el ácido metacrílico. Finalmente, se puede mencionar el poli(etileno) clorado baja densidad, el poli(4-metil-1-penteno), el poli(etileno), el poli(estireno).

10

Entre estos polímeros termoplásticos, se prefiere muy especialmente los polietilenos de los cuales los PEBD (polietilenos baja densidad), los LLDPE (polietilenos baja densidad alineados), los polietilenos obtenidos por síntesis metallocena, el PVC (policloruro de vinilo), el PET (polietileno tereftalato), el
15 polimetilmetacrilato, las copoliolefinas tales como el EVA (polietileno de alcohol vinílico o etileno vinil acetato), las mezclas y copolímeros a base de estos (co)polímeros, el policarbonato.

El polímero puede presentarse bajo una forma rígida y de una hoja o de
20 una lámina de algunos milímetros de grosor por ejemplo en el caso del cloruro de polivinilo, del metacrilato de metilo o del policarbonato. También puede presentarse bajo la forma de una película de algunas decenas de micrones inclusive de algunos micrones hasta algunas décimas de milímetro de grosor por ejemplo en el caso de los poliuretanos, los copolímeros etileno-acetato de

vinilo, los polietilenos de baja densidad o los copolímeros etileno-tetrafluoroetileno o del cloruro de polivinilo.

Estas películas, estas hojas o estas láminas pueden constituir ellas
5 solas la matriz del material según la invención. Pero también se puede
considerar una constitución más compleja. Así, el material de la invención
puede ser puesto sobre, o asociado con otro sustrato, tal como los
termoplásticos descritos anteriormente. Este depósito o esta asociación se
puede realizar mediante métodos conocidos de coextrusión, laminación,
10 inducción. Se pueden formar estructuras multicapas de una o varias capas de
material según la invención, asociadas con capas de ligantes de coextrusión
con una o varias otras capas de uno o varios polímeros termoplásticos (por
ejemplo el polietileno, el policloruro de vinilo) el cual o los cuales pueden
constituir un elemento soporte, mayoritario en la constitución de la película.
15 Las películas así obtenidas pueden ser monoestiradas, biestiradas según las
técnicas conocidas de transformación de los termoplásticos. Las hojas o las
láminas pueden ser recortadas, termoformadas, estampadas con el fin de
darles la forma deseada.

20 El material de la invención también puede presentarse bajo la forma de
una matriz con base a una pintura o barniz o a un látex, pudiendo esta matriz
ser puesta en revestimiento sobre un sustrato orgánico o mineral como un
vidrio.

Se entiende por pintura o barniz las formulaciones o composiciones habitualmente designadas por este término en el campo técnico de las pinturas y que por ejemplo son en base a resinas en emulsión siguientes: resinas alquidas de la cual la más corriente se llama gliceroftálica; las resinas
5 modificadas con aceite larga o corta; las resinas acrílicas derivadas de los ésteres del ácido acrílico (metílico o etílico) y metacrílico eventualmente copolimerizadas con el acrilato de etilo, de etilo-2 hexilo o de butilo así como las resinas acrílicas-isocianatos; las resinas vinílicas como por ejemplo el acetato de polivinilo, el cloruro de polivinilo, el butiralpolivinílico, el
10 formalpolivinílico, y los copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo o cloruro de vinilideno; las resinas aminoplásticas o fenólicas con mayor frecuencia modificadas; las resinas poliésteres; las resinas poliuretanas; las resinas epoxi; las resinas siliconas; las resinas celulósicas o nitrocelulósicas.

15 Se entiende por látex las dispersiones acuosas de partículas de polímeros procedentes de procedimientos clásicos de (co)polimerización en emulsión de monómeros orgánicos polimerizables.

Estos monómeros orgánicos pueden ser elegidos por ejemplo entre los
20 (met)acrilatos de alquilo, los ésteres alfa, beta-etilénicamente insaturados; los ésteres y los hemi-ésteres de ácidos policarboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados; los halogenuros vinílicos; los vinilos aromáticos; los dienos alifáticos conjugados; los nitrilos alfa, beta-etilénicamente insaturados; los látex poliacetato de vinilo, los isocianatos, los polioles.

25

Según la invención, el material tal como descrito anteriormente contiene a título de aditivo un silicato de bario y de magnesio, dopado con europio, el cual puede ser considerado en sustitución parcial del bario, y con manganeso, el cual puede ser considerado en sustitución parcial del magnesio, respondiendo este silicato a la fórmula (1) dada anteriormente.

Cuando está sometido a una excitación UV o cercana a UV (UVA), es decir a una radiación dentro de una gama de longitud de onda comprendida entre cerca de 250 nm y cerca de 390 nm, este aditivo tiene la propiedad de emitir especialmente en el rojo y también en el azul, es decir en una gama de longitud de onda comprendida entre cerca de 370 nm y cerca de 400 nm (entre 400 nm y 500 nm para el azul y entre 550 nm y 700 nm para el rojo) con un buen rendimiento.

Según un primer modo de realización, el compuesto responde a la fórmula (1) anteriormente citada en la cual $0,0001 \leq x \leq 0,25$ y $0,0001 \leq y \leq 0,25$.

Según otro modo de realización más especial, el compuesto responde a la fórmula (1) anteriormente citada en la cual $0,01 \leq x \leq 0,25$ y $0,01 \leq y \leq 0,25$.

Se puede observar que es ventajoso tener una concentración en europio en el compuesto de al menos 0,01% para obtener una emisión de

mejor intensidad. También es ventajoso tener una concentración en europio y en manganeso de máximo el 25% con el fin de limitar lo más que se pueda los fenómenos molestos de auto-extinción. Los porcentajes indicados anteriormente corresponden a tasas de sustitución en mol de los iones dopantes Eu^{2+} y Mn^{2+} respectivamente a los iones Ba^{2+} y Mg^{2+} .

Según otro modo de realización preferido, el compuesto de fórmula (1) verifica los siguientes valores de x y de y: $0,01 \leq x \leq 0,03$ y $0,04 \leq y \leq 0,06$. Para estos valores de x y de y, la intensidad de emisión es la más importante.

10

Finalmente, en el compuesto de fórmula (1), el bario, el magnesio y el silicio pueden ser parcialmente sustituidos por otros elementos distintos de aquellos descritos anteriormente. Así, el bario puede ser parcialmente sustituido por el calcio y/o el estroncio en una proporción que puede ir hasta cerca del 30%, siendo expresada esta proporción por la relación atómica substituyente/ (sustituyente + bario). El magnesio puede ser parcialmente sustituido por el zinc en una proporción que puede ir hasta cerca del 30%, siendo expresada esta proporción por la relación atómica $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Mg})$. Finalmente, el silicio puede ser parcialmente sustituido por el germanio, el aluminio y/o el fósforo en una proporción que puede ir hasta cerca del 10%, siendo expresada esta proporción por la relación atómica substituyente/(sustituyente + silicio).

20

La cantidad de silicato en el material puede ser comprendida especialmente entre el 0,01% y el 10% en masa con respecto a la masa total del material, más especialmente entre el 0,1% y el 1%. Se dan estos valores únicamente a título de ejemplo y estos pueden variar en función de la naturaleza de la matriz. El valor bajo se fija en función de la intensidad del efecto buscado que se desea obtener. El valor alto no es un valor crítico, generalmente no se va más allá del valor del cual una cantidad adicional no trae ninguna ventaja o efecto adicional con respecto a otras exigencias por ejemplo exigencias de costo.

10

Mientras que un silicato de bario y magnesio dopado con europio emite en el azul, la presencia de manganeso como dopante permite orientar la emisión de este compuesto hacia el rojo. Es posible ajustar la colorimetría de la emisión del aditivo de la invención haciendo variar la relación Eu/Mn.

15

Por otra parte, el aditivo de la invención presenta una capacidad de absorción de los UV lo cual le permite asumir también una función anti-UV y por consiguiente proteger contra los UV los materiales en los cuales está incorporado.

20

Generalmente, el silicato utilizado para la invención se prepara mediante una reacción en estado sólido a alta temperatura.

Como producto de inicio, se puede utilizar directamente los óxidos de los metales requeridos o de los compuestos orgánicos o minerales susceptibles de formar estos óxidos mediante calefacción como los carbonatos, oxalatos, hidróxidos, acetatos, nitratos, boratos de dichos metales.

5

Se forma una mezcla íntima con las concentraciones apropiadas de todos los productos de inicio en estado finamente dividido.

También se puede contemplar la posibilidad de preparar una mezcla de inicio mediante co-precipitación a partir de soluciones de los precursores de los
10 óxidos deseados, por ejemplo en medio acuoso.

Luego, se calienta la mezcla de los productos de inicio al menos una vez durante un período comprendido entre una hora y cerca de un centenar de
15 horas, a una temperatura situada entre cerca de los 500°C y cerca de 1600°C; es preferible efectuar la calefacción al menos en parte bajo una atmósfera reducida (hidrógeno en argón por ejemplo) para llevar totalmente el europio en estado divalente.

20 No existe limitación para la forma, morfología, granulometría media o reparación de granulometría de los silicatos así obtenidos. Estos productos pueden ser triturados, micronizados, tamizados y tratados en superficie, especialmente para aditivos orgánicos, para facilitar la compatibilidad o dispersión en el medio de aplicación de los mismos.

El material de la invención, además de la matriz a base de los elementos descritos anteriormente como la fibra, el polímero, la pintura o el barniz o el látex, y el compuesto a base de silicato de bario y de magnesio precipitado, también puede comprender, de manera conocida, otros aditivos, tales como por ejemplo estabilizantes, plastificantes, ignifugantes, colorantes, azurante ópticos, lubricantes, agentes anti-pegado (anti-blocking), agentes de opacidad, agentes de implementación, elastómeros o composiciones de elastómeros (por ejemplo copolímeros acrílicos o copolímeros de metacrilato butadieno estireno) que permiten mejorar la flexibilidad o resistencia mecánica de las películas o de las hojas, agentes de adhesión (por ejemplo poliolefinas injertadas por anhídrido maleico que permite la adhesión sobre poliamida), agentes de dispersión que permiten una mejor repartición del silicato en el material o cualquier otro aditivo necesario para la realización de estructura de película termoplástica multicapas especialmente aquellas conocidas y frecuentemente utilizadas para la realización de película para invernaderos (por ejemplo anti-gota, anti vaho) o también catalizadores. La presente lista no tiene ningún carácter limitativo.

Cualquier método que permite obtener una dispersión de silicato de fórmula (1) en una matriz y especialmente en un compuesto macromolecular del tipo de los polímeros, látex y pinturas o barnices anteriormente mencionados puede ser utilizado para realizar el material de la invención. Especialmente, un primer procedimiento consiste en mezclar el silicato y los otros aditivos anteriormente mencionados en un compuesto termoplástico bajo

la forma derretida y eventualmente someter la mezcla a una cizallamiento importante, por ejemplo en un dispositivo de extrusión de doble tornillo, con el fin de realizar una buena dispersión. Otro procedimiento consiste en mezclar el o los aditivos que se quiere dispersar con los monómeros en el medio de polimerización, luego efectuar la polimerización. Otro procedimiento consiste en mezclar con un polímero termoplástico bajo la forma derretida, una mezcla concentrada de un polímero termoplástico y aditivos dispersos, preparado por ejemplo según uno de los procedimientos descritos anteriormente.

10 El silicato se puede introducir en el medio de síntesis del compuesto macromolecular, o en un polímero termoplástico derretido bajo cualquier forma. Por ejemplo, se puede introducir bajo la forma de un polvo sólido o bajo la forma de una dispersión en el agua o en un dispersante orgánico.

15 Un procedimiento adaptado a las pinturas o barnices o a los látex consiste en dispersar directamente el compuesto silicato bajo la forma de polvo en el látex o la pintura o el barniz, por ejemplo mediante agitación, o preparar un concentrado de polvo en medio líquido o pastoso el cual luego se agrega a las pinturas o barnices o al látex. El concentrado puede ser preparado en un medio acuoso o disolvente, con eventualmente tensioactivos, polímeros hidrosolubles o hidrófobos o también con extremidades hidrófilas e hidrófobas, polares o no, necesarias para la estabilización de la mezcla para evitar su decantación. No existe ningún límite a los aditivos que pueden entrar en la composición del concentrado.

20

El material de la invención puede ser muy especialmente utilizado en la fabricación o construcción de las paredes de los invernaderos. El término "invernadero" se debe entender en el presente caso en el sentido amplio de la palabra que puede cubrir cualquier tipo de abrigo utilizado en la agricultura para la protección y desarrollo de los cultivos. Por ejemplo, se puede tratar de los invernaderos y grandes túneles plásticos, los invernaderos de vidrio, los grandes abrigos, las semicubiertas, los toldos horizontales, los empajados, etc. tales como descritos en el folleto editado por el CIPA (Congreso Internacional del Plástico en la Agricultura) 65 rue de Prony, París, "La evolución de la plasticultura en el mundo" por Jean-Pierre Jouët.

Por consiguiente, la invención se relaciona con paredes para invernaderos que comprenden un material tal como descrito anteriormente.

También, el material de la invención puede ser utilizado en el campo de la cosmética, especialmente en la preparación de los barnices para las uñas y los geles para el cabello.

Generalmente, los barnices para las uñas contienen:

20

- un agente filmógeno a base nitrocelulosa,
- una resina, resina damar natural o resina sintética del tipo formaldehído- sulfamida, resina poliestireno, resina polivinílica, etc.,

- un plastificante por ejemplo el ftalato de dietilo, el ftalato de dibutilo, el ftalato de dioctilo, el tricresilfosfato, el estearato de n-butilo, el diacetato de resorcina o su mezcla,
- un disolvente tal como el alcohol etílico, isopropílico, butílico, isobutílico, el acetato de etilo, el acetato de butilo o con mayor frecuencia la mezcla de estos disolventes,
- un diluyente, especialmente el tolueno o el xileno,
- eventualmente otros aditivos, perfume o producto anacarante (hojuelas de mica envueltas con oxiclورو de bismuto o bióxido de titanio).

A continuación se da un ejemplo de composición tipo:

- del 10 al 15% en peso de nitrocelulosa,
- del 10 al 15% en peso de resina,
- del 3 al 5% en peso de plastificante(s),
- q.s.p. 100% en peso de disolvente(s).

Para la realización de la presente invención, el barniz constituye la matriz y el compuesto de fórmula (1) esta presente como aditivo en esta matriz. Para la preparación de este barniz, generalmente el compuesto se tritura en una masa plástica constituida por nitrocelulosa y plastificante(s) la cual, luego, se pone en solución en los disolventes. Habitualmente, la cantidad de compuesto utilizada es del 1% al 5% en masa con respecto al barniz. Es

preciso señalar que estos valores se dan a título indicativo y que no son valores críticos. Pueden ser modificados en función de la intensidad y efecto buscado, es decir la luminiscencia en el rojo, y de las exigencias de costos. Por consiguiente, la invención también se relaciona con barnices para las uñas que
5 comprenden un compuesto de fórmula (1) tal como descrito anteriormente.

Generalmente, los geles para el cabello contienen:

- agua a título de disolvente,
- 10 - un gelificante que puede ser por ejemplo el hidroxietilo celulosa, un copolímero etileno-anhídrido maleico o un carbómero (homopolímero del ácido acrílico reticulado con un alilo éter de pentaeritritol, un alilo éter de sacarosa o un alilo éter de propileno);
- un polímero fijante que puede ser especialmente el polivinilo
15 pirrolidona (PVP), una mezcla polivinilo pirrolidona/acetato de vinilo, terpolímeros;
- un agente condicionante como el policuaternio-11, el policuaternio-4 o el policuaternio-7, una mezcla PVP/copolímero de dimetilaminoetilmetacrilato, una goma guar,
- 20 - un agente plastificante como el dimeticono copoliol.

Para la implementación de la invención en este tipo de geles, el gel constituye la matriz y el compuesto de fórmula (1) está presente como aditivo en esta matriz. Habitualmente, la cantidad de compuesto utilizada es del 0.5%

al 4% en masa con respecto al gel. También en este caso, se debe señalar que estos valores se dan a título indicativo, que no son críticos y que pueden ser modificados, en función de la intensidad del efecto buscado y de las exigencias de costos.

5

Por consiguiente, la invención se relaciona también con los geles para el cabello, los cuales comprenden un compuesto de fórmula (1) tal como descrito anteriormente.

10

El material de la invención también puede ser utilizado en la fabricación de telas para ropa, en la construcción de edificios o abrigos, en la industria automotriz. De esta manera, puede ser utilizado en la fabricación de películas luminiscentes para aplicaciones no agrícolas, para pinturas luminiscentes o vidrios con revestimientos luminiscentes para los edificios o automóviles. El

15 material de la invención también puede ser utilizado en diodos electroluminiscentes (LED). Finalmente, puede ser empleado en la fabricación de materiales utilizables en las bio-tecnologías.

20

A continuación se dan unos ejemplos.

EJEMPLO 1

Este ejemplo se relaciona con la preparación de un compuesto que responde a la composición de $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: 2% Eu^{2+} , 5% Mn^{2+} y que

corresponde a la fórmula $\text{Ba}_{2,44}\text{Eu}_{0,06}\text{Mg}_{0,25}\text{Mn}_{0,05}\text{Si}_2\text{O}_9$ (los porcentajes indicados para los iones dopantes corresponden a las tasas de sustitución en mol de los iones Eu^{2+} y Mn^{2+} respectivamente a los iones Ba^{2+} y Mg^{2+}). Se procede por vía sólida mezclando los óxidos BaCO_3 , Eu_2O_3 ,
5 $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, MnCO_3 y SiO_2 , en proporciones estequiométricas. 0,4 mol de NH_4Cl se agrega a la mezcla como flujo.

	<u>Productos de inicio</u>	<u>Cantidades utilizadas</u>
	BaCO_3	1,8629 g
10	Eu_2O_3	0,0339 g
	$(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,2963 g
	MnCO_3	0,0185 g
	SiO_2	0,3858 g
	NH_4Cl	0,0687 g

15

Estos productos de inicio se mezclan de manera homogénea mediante trituración; la mezcla, colocada en un crisol de alúmina, es introducida en un horno donde recibe dos tratamientos térmicos. Un primer tratamiento térmico se efectúa a los 600°C durante 4 horas al aire libre. La mezcla, de color gris,
20 se tritura, luego se vuelve a colocar al horno en un crisol de alúmina. Después de purgar el horno durante 4 horas con una mezcla Ar/H_2 al 10%, se calienta la mezcla 4 horas a 1200°C en una atmósfera reductora. Se utiliza una rampa de subida y bajada en temperatura de 360°C/h. El producto obtenido se presenta bajo la forma de un polvo blanco.

EJEMPLO 2

Este ejemplo se relaciona con la preparación de un compuesto que responde a la composición de $Ba_3MgSi_2O_8$: 2% Eu^{2+} , 20% Mn^{2+} y que
5 corresponde a la fórmula $Ba_{2,94}Eu_{0,08}Mg_{0,9}Mn_{0,2}Si_2O_8$. Se procede como en el ejemplo 1, por vía sólida, mezclando los óxidos $BaCO_3$, Eu_2O_3 , $(MgCO_3)_4Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$, $MnCO_3$ y SiO_2 , en proporciones estequiométricas. 0,4 mol de NH_4Cl se agrega a la mezcla como flujo.

10	<u>Productos de inicio</u>	<u>Cantidades utilizadas</u>
	$BaCO_3$	1,8629 g
	Eu_2O_3	0,0339 g
	$(MgCO_3)_4Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$	0,2492 g
	$MnCO_3$	0,0740 g
15	SiO_2	0,3858 g
	NH_4Cl	0,0687 g

Luego, el modo operativo es idéntico a aquel del ejemplo 1.

20 Las curvas de la figura 1 dan, para los compuestos así obtenidos, el espectro de emisión para una longitud de onda de excitación de 370 nm. Se puede observar que en respuesta a una excitación en el campo de los UV, los compuestos emiten en el rojo (pico hacia 625 nm) y también en el azul (pico hacia 440 nm).

El espectro de excitación del compuesto del ejemplo 1, para la longitud de onda de emisión 623 nm, se representa en la figura 2. En esta figura, aparece que el rendimiento máximo se logra con una longitud de onda de 350 nm. Entre los 350 nm y los 400 nm, el rendimiento relativo varía entre el 100% y el 78%.

La figura 3 es una gráfica, realizada en modo sincrónico, que representa la variación de intensidad de la absorción en función de la longitud de onda del compuesto del ejemplo 1. Esta gráfica muestra claramente la capacidad de absorción de los UV del compuesto ya que la intensidad de reflexión es prácticamente nula para una longitud de onda inferior a cerca de 425 nm.

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra la utilización de un aditivo según la invención en una película polímera.

El producto obtenido en el ejemplo 1 se pone en la estufa durante 12 horas a una temperatura de 90°C. Luego, se mezcla en un mezclador cubo durante 10 minutos con el PEBD Lacteno 1020FN24, el PEG 400 (agente pegante) y un antioxidante Irganox B225. Las formulaciones implementadas son las siguientes:

	PEBD Lacteno 1020FN24	1495,5 g
	Silicato ejemplo 1	1,5 g
	Irganox B225 (0,1%)	1,5 g
	PEG 400 (0,1%)	1,5 g
5	Total	1500 g

La implementación se realiza con una prensa de extrusión de doble tornillo ZSK30 sobre la cual se adapta una hilera plana de 30 cm de ancho y con una abertura ajustable así como una máquina de película cast que permite
 10 estirar la película a la salida de la prensa de extrusión con el fin de llevarla al grosor de 100 μm .

La temperatura en la prensa de extrusión y en la hilera para película es de 180°C. La temperatura a la entrada de la máquina película cast es de 70°C.
 15 Las demás condiciones son las siguientes:

Velocidad tornillo	Caudal tolva	Velocidad cilindros	Torque de doble tornillo	Presión salida hilera
96 rpm	4 kg/h	2,3 m/min	6,3 A	49 bars

La película obtenida emite un color púrpura cuando está sometida a un alumbramiento de una longitud de onda de 370 nm.

EJEMPLO 4

Este ejemplo suministra resultados de medidas colorimétricas hechas sobre un polímero del tipo de aquel del ejemplo 3.

5

Se prepara películas de la misma manera que en el ejemplo 3 con el producto del ejemplo 1 el cual, sin embargo, no ha recibido ningún tratamiento en la estufa.

10

Se da a continuación las formulaciones implementadas en diferentes pruebas.

	Prueba 1 testigo	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4 testigo
PEBD Lacteno 1020FN24	1500 g	1497 g	1474,5 g	1477,5
Silicato ejemplo 1		1,5 g	1,5 g	
HALS			22,5 g	22,5 g
PEG 400 (0,1%)		1,5 g	1,5 g	
Total	1500 g	1500 g	1500 g	1500 g

HALS es un aditivo conocido anti-UV (50% Tinuvin622-50% Chimasorb 944).

15

Las películas realizadas tienen un grosor comprendido entre los 100 μm y los 130 μm .

Las películas obtenidas se colocan en un mapa de contraste y se miden las coordenadas cromáticas L, a y b sobre un fondo blanco con un espectro colorímetro Minolta 508d, siendo incluida la componente especular. Estas coordenadas se dan en el sistema CIE 1976 (L, a y b), tal como definido por la Comisión Internacional del Alumbramiento y repertoriada en el Recuento de las Normas Francesas (AFNOR), color colorimétrico n° X08-12, n° X08-14 (1983). De esta manera, se efectúa una medida de Haze con un haze-metro XL-211 Hazegard de Byk-Garner.

10 A continuación se dan los valores obtenidos.

	L blanco	L negro	a	b	ΔE blanco	HAZE
Prueba 1	92,14	42,96	-0,92	4,06	0	6,4
Prueba 2	91,88	42,94	-0,91	4,19	0,3	8,5
Prueba 3	92,05	42,89	-0,95	4,07	0,11	7,6
Prueba 4	92,05	42,73	-0,95	4,11	0,12	8,8

La película de la prueba 1 es incolora. El ΔE blanco varía en proporciones que son por debajo de las incertidumbres de la medida, lo cual demuestra que la adición del compuesto de invención no conlleva modificación alguna en el color de la película, por ejemplo no se produce el amarilleo. Finalmente, la medida Haze permite evaluar la transparencia de la película. Tampoco se observa ninguna variación significativa de la transparencia.

Finalmente, en la gama de longitud de ondas de 250 nm a 750 nm, no se observa ninguna modificación notable del espectro de transmisión entre la película de la prueba testigo 1 y la película de la prueba 2 ni entre aquel de la prueba 3 y aquel de la prueba testigo 4.

5

EJEMPLO 5

Este ejemplo se relaciona con la utilización del producto del ejemplo 1 en la preparación de un barniz para uñas.

10

Este barniz es una base transparente comercializada por la sociedad GEMEY (3.55 g) el cual contiene:

- a título de disolvente: el acetato de etilo, el acetato de butilo y la nitrocelulosa

15

- un copolímero anhídrido ftálico/glicerina/decanoato de glicidilo

- alcohol isopropílico

- un citrato de acetilo y de tributilo

- estearalconio hectorito

- etilo tosilamida

20

- ácido cítrico

- óxido de polietileno

- mica

Se agrega el 3% en masa del producto del ejemplo en la base anterior.

Bajo una radiación UV de 370 nm, el barniz obtenido emite una luz púrpura.

EJEMPLO 6

5

Este ejemplo se relaciona con la utilización del producto del ejemplo 1 en la preparación de un gel para el cabello.

Se utiliza un gel para el cabello comercializado por la sociedad Garnier (FRUCTIS STYLE) el cual contiene:

10

- agua
- alcohol desnaturalizado
- un copolímero PVP/dimetilaminoetilmetacrilato
- un hidroxipropil de goma guar
- 15 - hidroxipropilcelulosa
- un aceite de castor hidrogenado PEG40
- PEG-192 (apricot kernel gliceridos)
- PEG-70 (mango gliceridos)
- trietanolamina
- 20 - policuatémio – 11
- dimeticono copoliol
- pentanoato de pentasodio
- 4-benzofenona
- propileno glicol

- un carbomer
- un activo de fruta (citrus limonum)
- un perfume.

5 Se agrega al gel anterior el 0,5% en masa de producto del ejemplo.

Bajo una radiación UV de 370 nm, el gel obtenido emite una luz púrpura.

REVINDICACIONES

1. Material que transforma la luz del tipo que incluye una matriz y un aditivo, que se caracteriza en que comprende a título de aditivo un compuesto de fórmula:



en la cual $0 < x \leq 0,3$ y $0 < y \leq 0,3$.

10

2. Material según la reivindicación 1, que se caracteriza en que la matriz tiene como base un polímero.
3. Material según la reivindicación 1, que se caracteriza en que la matriz tiene como base una pintura o un barniz o un látex.

15

20

4. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza en que comprende un compuesto de fórmula (1) anteriormente mencionado en la cual $0,0001 \leq x \leq 0,25$ y $0,0001 \leq y \leq 0,25$.

5. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza en que comprende un compuesto de fórmula (1) anteriormente señalada en la cual $0,01 \leq x \leq 0,03$ y $0,04 \leq y \leq 0,06$.

YJ

6. Material según cualquiera de las reivindicaciones 2 y 4 a 5, que se caracteriza en que la matriz está hecha a base de un polímero elegido en el grupo que comprende los polietilenos baja densidad, los polietilenos baja densidad alineados, los polietilenos obtenidos por síntesis metalocena, el
5 policloruro de vinilo, el polietileno tereftalato, el poliestireno, el polimetilmetacrilato, el polietileno de alcohol vinílico, las mezclas y copolímeros con base en estos (co)polímeros, el policarbonato.
7. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que se
10 caracteriza en que la matriz es un barniz para uñas.
8. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que se caracteriza en que la matriz es un gel para el cabello.
- 15 9. Paredes de invernadero, que se caracteriza en que comprende un material según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 4 a 6.

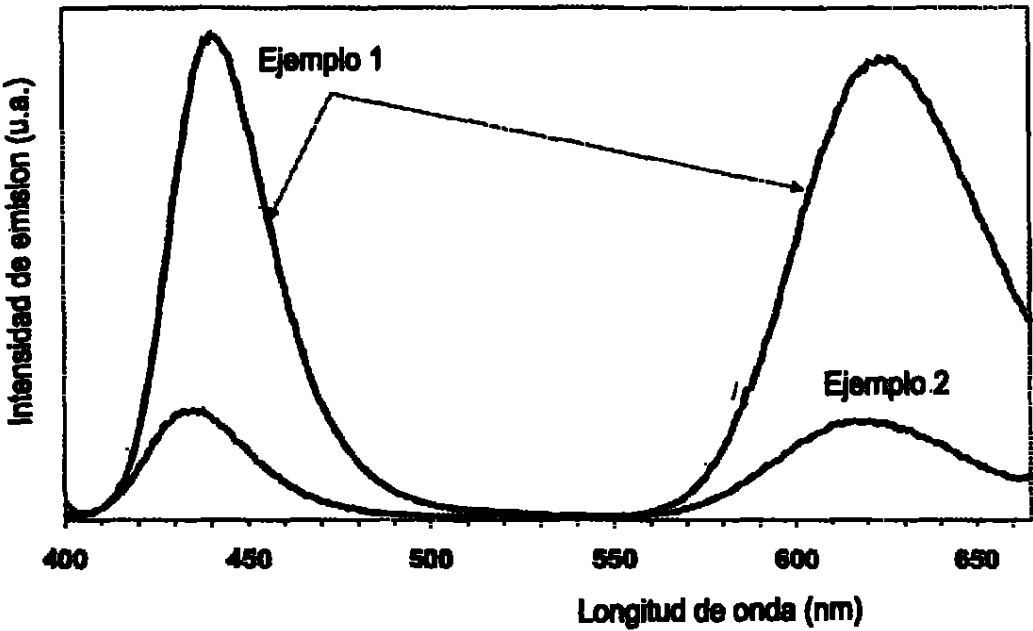


Figura 1

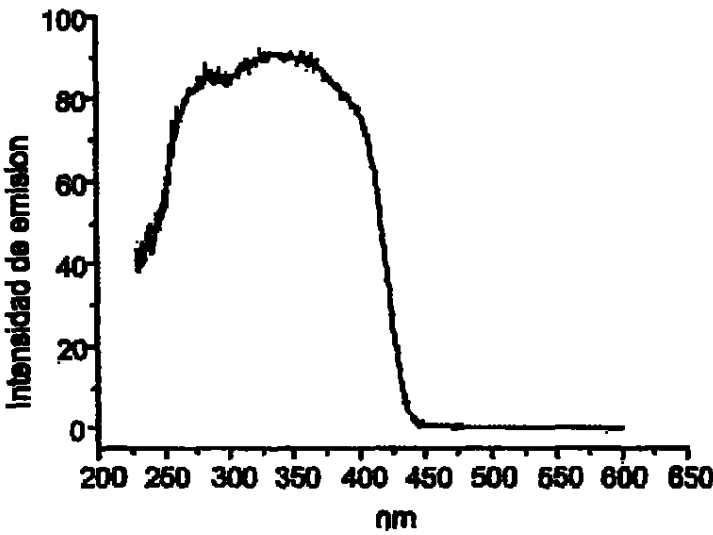


Figura 2

2/2

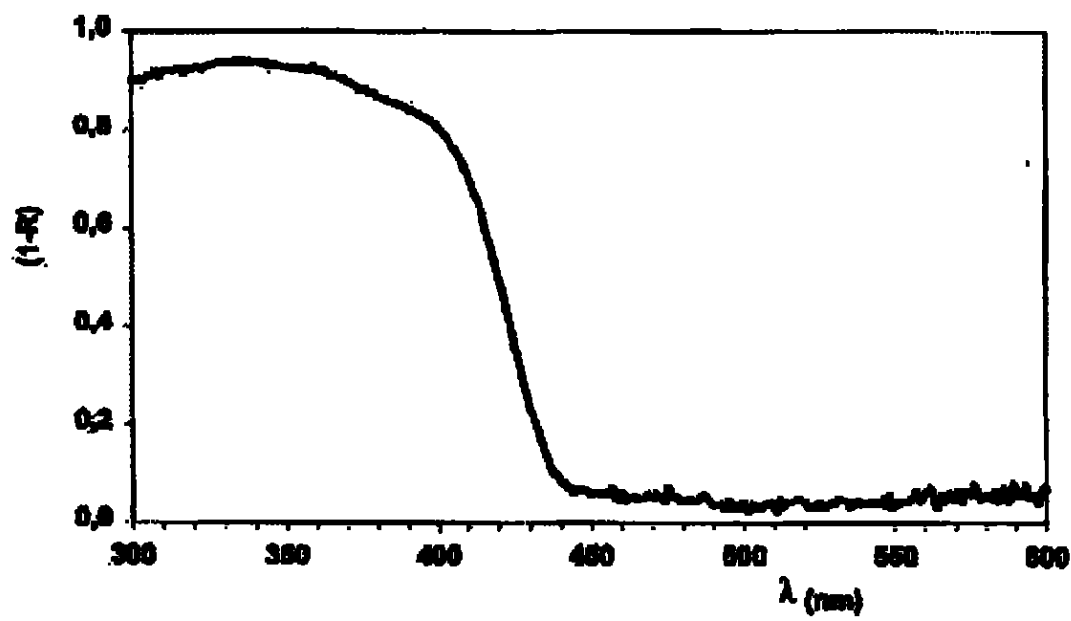
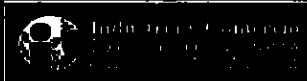


Figura 3



FORMATO DE DIGITALIZACION
RELACION DE ANEXOS



Royal
Technologies S.A.
Calle 101 No. 101, P.O. Box 101

48.

Expediente No		05041766:	No de Folia
Item		No de unidades	
1	CD		
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIODICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA		
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA		
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO		
10	OTROS: X	1.	✓

Observaciones:

SOBRE BLANCO. ARTE FINAL.

49

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO(COPIA)
Radicacion : 85841766 00000000 Folios: 49
Fecha (AMD): 2005-05-02 17:24:50
Tramite : 011 PCT-PATENT 370 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

MIT : 800176089-2

~~SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 85841766 00000000 Folios: 40
Fecha (AMD): 2005-05-02 17:24:50
Tramite : 011 PCT-PATENT 370 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES~~

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 29.756
FECHA : ABRIL 25 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	40114849	25/04/2005	48.275,660.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL :	\$ 443,000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Colo 14741-841-001-4

REQUISITOS NECESARIOS PARA LA AGILIZACIÓN DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION	()	()
Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()
Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
Descripción de la invención.	()	()
Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()		INCOMPLETA ()
DISEÑO INDUSTRIAL	()	()
Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()		INCOMPLETA ()
ESQUEMA DE TRAZADO	()	()
Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.	()	()
Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()		INCOMPLETA ()

Firma Responsable: *Claudia M Nueva*

Fecha:

2020
Bogotá, D.C.,

Doctor:
EMILIO FERRERO
RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS
Solicitante

Oficio N°

13026

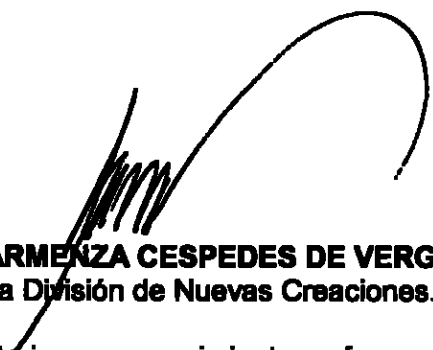
ASUNTO:	Radicación N°	05-41766
	Solicitud internacional	PCT/FR2003/003283
	Fecha Inicio fase nacional	07/06/2005
	Trámite	011
	Evento	378
	Actuación	430
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486).
- La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha, 17 JUL 2005

202030