

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/129688 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08K 3/16 (2006.01) *C08L 33/02* (2006.01)
C08L 33/24 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2017/051670

(22) Date de dépôt international :
26 janvier 2017 (26.01.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
16 50722 29 janvier 2016 (29.01.2016) FR

(71) Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; Bat le Ponant, 25 rue Leblanc, 75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs : CADRA, Stéphane; 3 rue Louise Weiss, 37550 SAINT AVERTIN (FR). GALIANO, Hervé; 3 rue du château, 91680 BRUYERES-LE-CHATEL (FR). BLONDEL, Benoit; 13 chemin rouge, 37170 CHAMBRAY-LES-TOURS (FR).

(74) Mandataire : BREVALEX; 95, rue d'Amsterdam, 75378 PARIS CEDEX 8 (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : HYDROGEL MATERIAL THAT CAN BE USED FOR THE SEQUESTRATION OF ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS

(54) Titre : MATERIAU HYDROGEL UTILISABLE POUR LA SEQUESTRATION DE COMPOSES ORGANOPHOSPHORES

(57) Abstract : The invention relates to a specific hydrogel material for decontaminating areas comprising organophosphorus compounds.

(57) Abrégé : L'invention a trait à l'utilisation d'un matériau hydrogel spécifique pour décontaminer des zones comprenant des composés organophosphorés.



WO 2017/129688 A1

MATERIAU HYDROGEL UTILISABLE POUR LA SEQUESTRATION DE COMPOSES ORGANOPHOSPHORES

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à l'utilisation de matériaux
5 hydrogels présentant des propriétés spécifiques pour la séquestration de
composés chimiques organophosphorés, à un procédé de piégeage ou
séquestration de tels composés ainsi qu'à des matériaux hydrogels spécifiques
pour la séquestration de tels composés.

Du fait de leurs propriétés de séquestration, ces matériaux
10 hydrogels peuvent trouver application dans la décontamination de milieux
comprenant des composés chimiques organophosphorés, par exemple, dans
certains environnements, comme l'industrie chimique, l'agriculture ou encore
dans des secteurs de lutte contre les attaques au gaz chimique.

De manière générale, les composés organophosphorés présents
15 dans ces environnements se présentent sous la forme de composés organiques
présentant une toxicité avérée pour l'organisme humain, la concentration
moyenne létale par inhalation pouvant être d'au moins $10 \text{ mg} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-3}$, comme
décrit dans *J.Org.Chem.1996, 61, 8407-8413*. En effet, ces composés peuvent être
20 impliqués dans le mécanisme d'inhibition de l'acétylcholinestérase empêchant le
relâchement musculaire et pouvant ainsi provoquer la mort par asphyxie.

Ces composés peuvent être compris dans la formulation
d'insecticides, de pesticides ou encore d'agents chimiques de combat et se
présentent classiquement sous forme de composés organiques huileux
hydrosolubles qui, une fois dispersés dans l'environnement, présentent une
25 durée de demi-vie dans l'eau pouvant aller de 5 heures à 80 heures, avec

toutefois le risque que les produits de dégradation par hydrolyse dans l'eau restent toxiques pendant une durée de 30 à 60 jours.

Au vu de leur toxicité, de nombreuses recherches ont été entreprises pour mettre au point des solutions curatives aux menaces liées aux composés organophosphorés, un des axes de ses recherches visant à trouver des systèmes pour catalyser le processus de dégradation de ces composés, afin de les rendre rapidement inactifs.

Ces systèmes décontaminants se présentent généralement sous forme de liquides ou de poudres sous forme de sprays ou encore sous forme d'un liquide imbibant une éponge, les principes actifs à l'origine de la décontamination pouvant être d'origine inorganique ou organique.

A titre d'exemples de principes actifs inorganiques, on peut citer les solutions alcalines, telles que des solutions de soude (NaOH), des solutions de potasse (KOH), des solutions d'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH), qui ont été les premières solutions décontaminantes à être étudiées à la fin des années 50, en raison de leur efficacité vis-à-vis des composés organosphosphorés de combat, tels que le gaz Sarin ou le gaz Soman, qui entrent dans la catégorie des neurotoxiques de type G, de tels systèmes étant décrits dans Act.Chem.Scand. 1957, 11, 1131-1142.

Du point de vue du mécanisme d'action de ces solutions alcalines à l'égard des composés organophosphorés, il a été démontré qu'elles permettent d'accroître les cinétiques d'hydrolyse des gaz Sarin et Soman en augmentant la valeur de pH du milieu, la durée de demi-vie étant réduite à 8 minutes en milieu basique. En revanche, l'utilisation de solutions alcalines s'avère inefficace vis-à-vis de composés organophosphorés plus persistants, tels que les agents neurotoxiques de type V (et plus spécifiquement les agents VX et VR-55).

Pour ces agents neurotoxiques de type V, de nouvelles solutions ont été proposées, comme cela est décrit dans J.Org.Chem. 2009, 74, 329-338, où, pour améliorer l'hydrolyse de ces agents, il est proposé de les adsorber sur un

mélange pulvérulent composé de fluorure de potassium (KF) et d'alumine (Al_2O_3), ce mélange permettant, en présence d'eau, de générer de la potasse (KOH), ce qui induit une augmentation du pH du milieu.

A titre d'exemples de principes actifs organiques, il a été
5 proposé d'utiliser des composés organiques α -nucléophiles, c'est-à-dire un composé comprenant un groupe nucléophile adjacent à un atome porteur d'un doublet électronique, lequel doublet a pour effet de renforcer le caractère nucléophile du composé. Des composés répondant à cette définition et efficaces pour la décontamination d'un milieu comprenant des composés
10 organophosphorés tels que des agents de type G ou V, sont les composés oximates, comme la 2,3-butanedione monoxime.

Comme alternative, il a été également proposé d'intégrer ces fonctions oximates directement dans un polymère, par exemple, en partant d'un polymère de base du type polyacrylonitrile. Les groupes amidoximates ainsi
15 générés ont un caractère nucléophile élevé avec un pKa de l'ordre de 11 à 12 (contre 8, pour des oximes classiques), comme décrit dans Ind.Eng.Chem.Res. 2009, 48, 1650-1659, les polymères résultant présentant une efficacité élevée en dispersion dans l'eau avec des durées de demi-vie respectives de 5 minutes et inférieures à 3 minutes pour le gaz VX et le gaz sarin.

20 En résumé, les systèmes existant pour la décontamination de milieux comprenant des composés organophosphorés se présentent sous forme de poudres ou de liquides, voire de suspensions, qui nécessitent d'être projetés sur la zone à décontaminer et, par voie de conséquence, la mise à disposition de dispositifs de projection.

25 Aussi, au vu de ce qui existe, les inventeurs se sont proposé de mettre au point de nouveaux systèmes utilisables pour la décontamination en composés organophosphorés et qui ne nécessitent pas d'être projetés notamment par le biais de dispositifs de projection sur la zone à décontaminer.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ainsi, l'invention a trait à l'utilisation, pour la séquestration ou le piégeage d'au moins un composé organosphosphoré, d'un matériau hydrogel comprenant un polymère et une phase aqueuse comprenant un agent apte à engendrer la séquestration d'un composé organophosphoré dans le matériau hydrogel, ledit agent étant, avantageusement, un sel choisi parmi les halogénures alcalins, les phosphates alcalins, les sulfates alcalins et les mélanges de ceux-ci, ladite phase aqueuse étant piégée dans le polymère.

Avant d'entrer plus en détail dans la description de cette invention, nous précisons les définitions suivantes.

Par matériau hydrogel, on précise qu'il s'agit un matériau se présentant sous la forme d'un gel constitué d'un polymère dans lequel est retenue une phase aqueuse, qui correspond classiquement au milieu de polymérisation (c'est-à-dire le milieu dans lequel a eu lieu la polymérisation pour former le polymère constitutif du matériau hydrogel). De par la flexibilité du réseau polymère constituant l'hydrogel, un tel matériau est capable classiquement d'absorber une masse en eau pouvant dépasser de 100 fois la masse de l'édifice polymère.

Par polymère, on entend, classiquement, au sens de l'invention, un composé constitué par l'enchaînement d'un ou plusieurs motifs répétitifs.

Par motif répétitif, on entend, classiquement, au sens de l'invention, un groupe organique bivalent (c'est-à-dire un groupe formant pont) issu d'un monomère après polymérisation de celui-ci, la formule du motif répétitif correspondant à celle du monomère dont la double liaison a été remplacée par deux atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone porteurs de la double liaison dans le monomère.

Avantageusement, le polymère constitutif du matériau hydrogel est un polymère hydrophile, c'est-à-dire qu'il est apte à emmagasiner de l'eau,

une telle propriété étant rendue possible par la présence de groupes polaires aptes à former des liaisons hydrogène, *a fortiori*, dans ce cas, avec l'eau.

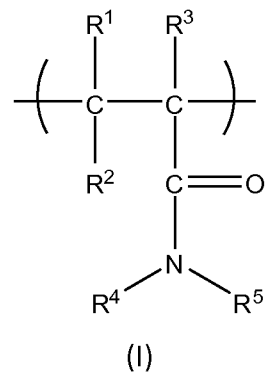
Aussi, le polymère comprend, avantageusement, des groupes aptes à former des liaisons hydrogène et, plus spécifiquement, des groupes
5 comportant un ou plusieurs atomes d'hydrogène liés à des atomes plus électronégatifs que l'hydrogène, tels que des atomes d'azote, des atomes d'oxygène, des atomes d'halogènes, tels que le fluor.

Encore plus spécifiquement, le polymère peut comprendre des groupes choisis parmi les groupes amides, les groupes -OH, les groupes
10 carboxyliques et/ou les groupes carboxylates.

Tout en n'excluant pas les caractéristiques définies ci-dessus pour ce polymère, le polymère peut être avantageusement un polymère comprenant, dans sa chaîne, au moins un motif répétitif issu de la polymérisation
d'un monomère non ionique et au moins un motif répétitif issu de la
15 polymérisation d'un monomère ionique, étant entendu qu'un monomère non ionique est un monomère dépourvu d'au moins un groupe ionique, c'est-à-dire un groupe porteur d'une charge anionique ou d'une charge cationique associée à un contre-ion de charge opposée tandis que, *a contrario*, un monomère ionique est un monomère porteur d'un ou plusieurs groupes ioniques tels que définis ci-
20 dessus.

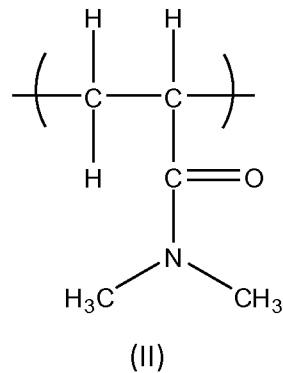
Le motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère non ionique peut être un motif issu de la polymérisation d'un monomère vinylique, et plus spécifiquement, d'un monomère choisi parmi les monomères styréniques, les monomères acrylates (et plus particulièrement, les monomères acrylates
25 d'alkyle), les monomères méthacrylates (et plus particulièrement, les monomères méthacrylates d'alkyle), les monomères acrylamides (et plus spécifiquement, les monomères acrylamides d'alkyle), avec, pour préférence, les monomères acrylamides, et encore plus spécifiquement, des monomères acrylamides d'alkyle.

A titre d'exemple, le motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère acrylamide d'alkyle répond à la formule (I) suivante :



5 dans laquelle les R^1 , R^2 , R^3 , R^4 et R^5 correspondent, indépendamment l'un de l'autre, à un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, et de manière préférée, avec pour condition que l'un au moins des groupes R^3 ou R^5 est un groupe alkyle.

10 Plus spécifiquement, le motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère acrylamide d'alkyle répond à la formule (II) suivante :



ce motif répétitif étant issu de la polymérisation du monomère N,N'-diméthylacrylamide.

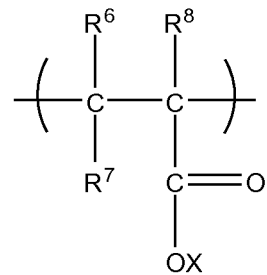
15 Le motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère non ionique est compris, dans le polymère, de préférence, à raison d'au moins 50% en masse par rapport à la masse totale du polymère.

20 Le motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère ionique peut être un motif issu de la polymérisation d'un monomère vinylique porteur d'au moins un groupe ionique, tel que :

-un groupe anionique, et plus spécifiquement, un groupe carboxylate, un groupe phosphonate (issu de la déprotonation d'un groupe acide phosphonique) ou un groupe sulfonate (issu de la déprotonation d'un groupe acide sulfonique) ; ou

5 -un groupe cationique, et plus spécifiquement, un groupe ammonium (issu de la protonation d'un groupe amine).

A titre d'exemple, le motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère ionique est un motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère (méth)acrylate spécifique répondant à la formule (III) suivante :

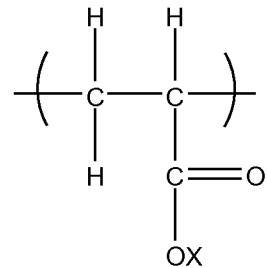


10

(III)

dans laquelle les R^6 , R^7 , R^8 correspondent, indépendamment l'un de l'autre, à un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle et X représente un cation, tel qu'un cation alcalin, un cation ammonium.

15 Un motif spécifique tombant sous le coup de la définition des motifs de formule (III) est le motif répétitif de formule (IV) suivante :



(IV)

dans laquelle X est un cation alcalin, en particulier du sodium ou potassium, auquel cas ce motif répétitif est issu respectivement de la polymérisation de l'acrylate de sodium ou de l'acrylate de potassium.

5 Le motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère ionique est compris, dans le polymère, de préférence, à raison d'au plus 50% en masse par rapport à la masse totale du polymère.

En particulier, un polymère susceptible d'entrer avantagement dans la constitution du matériau hydrogel de l'invention est un polymère comprenant un motif répétitif de formule (I) telle que définie ci-dessus et un motif répétitif de formule (III) telle que définie ci-dessus et, encore plus
10 spécifiquement, un polymère comprenant un motif répétitif de formule (II) et un motif répétitif de formule (IV).

La phase aqueuse comprenant l'agent apte à engendrer la séquestration d'un composé organophosphoré dans le matériau hydrogel peut
15 correspondre :

-au milieu de polymérisation, dans lequel le polymère a été synthétisé et dans lequel a été ajouté ledit agent ; ou

-une phase aqueuse ayant substitué tout ou partie dudit milieu de polymérisation, et dans laquelle a été ajouté ledit agent.

20 Dans ce dernier cas, ladite phase aqueuse ayant substitué tout ou partie dudit milieu de polymérisation peut être de l'eau ultrapure.

Quant à l'agent, il peut être avantagement un sel choisi parmi les halogénures alcalins, les phosphates alcalins, les sulfates alcalins et les mélanges de ceux-ci, tel que, par exemple, du fluorure de potassium.

25 D'un point de vue structural, le matériau hydrogel se présente avantagement, sous forme d'une membrane, par exemple, une membrane plane présentant une épaisseur pouvant aller de 1 mm à 2 cm, la membrane pouvant remplir une fonction de patch.

Les matériaux hydrogels utilisables conformément à l'invention peuvent être préparés par un procédé comprenant les étapes suivantes :

5 a) une étape de polymérisation, dans un milieu aqueux de polymérisation, d'un ou plusieurs monomères, à l'issue laquelle un matériau hydrogel est formé piégeant ledit milieu aqueux de polymérisation ;

b) une étape de mise en contact du matériau hydrogel ainsi formé avec un milieu aqueux comprenant un agent apte à engendrer la séquestration d'un composé organophosphoré dans le matériau hydrogel, moyennant quoi ledit agent diffuse dans le matériau hydrogel.

10 Le ou les monomères mentionnés ci-dessus peuvent être des monomères tels que définis ci-dessus dans le cadre de la définition des matériaux hydrogels de l'invention.

Cette étape de polymérisation est réalisée, avantageusement, en présence d'un amorceur de polymérisation radicalaire.

15 Classiquement, un amorceur de polymérisation radicalaire est un composé chimique apte à initier une réaction de polymérisation par génération de radicaux libres. D'un point de vue du mécanisme réactionnel, l'amorceur se lie à un monomère *via* une fonction vinylique et ainsi active cette dernière par transfert d'électrons. Le nouveau composé formé va poursuivre sa
20 croissance en se liant et activant un autre monomère présent dans le milieu et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'ensemble des monomères ait réagi ou voire jusqu'à la neutralisation des radicaux libres.

L'amorceur de polymérisation radicalaire peut être activé thermiquement (auquel cas il s'agit d'un amorceur thermique) ou par irradiation
25 avec une longueur d'onde spécifique (auquel cas il s'agit d'un photoamorceur).

A titre d'exemples d'amorceur thermique, on peut citer les composés persulfates, tels que le persulfate de potassium, le persulfate de sodium ou le persulfate d'ammonium.

L'amorceur de polymérisation radicalaire peut être compris dans le milieu aqueux de polymérisation à raison de 0,2 % à 5 % molaire par rapport au nombre total de moles de monomères.

L'étape de polymérisation peut être mise en œuvre par les
5 opérations suivantes :

-une opération de formation d'un prépolymère sous atmosphère inerte et sous agitation pendant une durée appropriée pour la formation de ce prépolymère ;

-une opération de prélèvement de ce prépolymère, par
10 exemple, via une seringue ;

-une opération de transfert de ce prépolymère dans un moule placée dans une enceinte placée sous atmosphère inerte pendant une durée appropriée pour l'achèvement de la polymérisation.

Concernant le prépolymère, il s'entend qu'il s'agit d'un
15 polymère en cours de formation (c'est-à-dire pour lequel la polymérisation n'est pas achevée), étant entendu que ce prépolymère doit présenter une valeur de viscosité suffisamment faible pour permettre son prélèvement dans l'opération ultérieure et son transfert lors de la dernière opération.

Par atmosphère inerte, on précise que, pour l'obtenir, le milieu
20 de polymérisation est préalablement dégazé par barbotage avec un gaz inerte et que le réacteur dans lequel a lieu l'opération de prépolymérisation ou l'enceinte dans laquelle a lieu l'opération de transfert sont préalablement purgés avec ce même gaz inerte, celui-ci pouvant être de l'argon ou de l'azote.

La durée appropriée pour la formation du prépolymère est, de
25 préférence, la durée après mise en commun des réactifs, au-delà de laquelle le prépolymère a atteint un seuil de viscosité, au-delà duquel le prélèvement à la seringue n'est plus possible, cette durée appropriée pouvant être de quelques centaines de secondes, par exemple, 150 secondes \pm 10 secondes.

Le moule de l'opération de transfert présente une forme correspondant à la forme que l'on souhaite donner au matériau hydrogel, par exemple, une forme de membrane plane et peut être constitué en un matériau silicone ou un matériau polytétrafluoroéthylène (PTFE).

5 A l'issue de la polymérisation (qui peut durer jusqu'à 24 heures), le matériau hydrogel est démoulé, en vue de subir ensuite l'étape de mise en contact b).

10 Cette étape de mise en contact b) peut être mise en œuvre dans un récipient, par exemple, en PTFE, rempli d'un milieu aqueux (par exemple, de l'eau ultrapure) comprenant l'agent apte à engendrer la séquestration d'un composé organophosphoré dans le matériau hydrogel, tel qu'un sel choisi parmi les halogénures alcalins, les phosphates alcalins, les sulfates alcalins et les mélanges de ceux-ci.

15 Sans être lié par la théorie, un tel sel va contribuer à augmenter la force ionique du matériau hydrogel gonflé suite à l'absorption de la solution aqueuse, moyennant quoi il s'ensuit une augmentation du pouvoir séquestrant du matériau hydrogel vis-à-vis du composé organophosphoré par pression osmotique. En outre, ce type de sel peut présenter des vertus neutralisantes vis-à-vis de certains composés organophosphorés, tels que le gaz Sarin ou le gaz VX.

20 La quantité d'agent susmentionné utilisé peut aller jusqu'à 10% en masse du milieu aqueux.

Le milieu aqueux peut, quant à lui, être utilisé en une quantité massique allant de 4 à 17 fois la masse du matériau hydrogel sec, c'est-à-dire la masse du matériau hydrogel sans eau.

25 Comme mentionné ci-dessus, les matériaux hydrogels utilisés conformément à l'invention sont, de par leurs ingrédients, aptes à séquestrer ou piéger des composés organosphorés.

Aussi, l'invention a également trait à un procédé de piégeage d'un composé organophosphoré présent dans une zone contaminée en ledit

composé organosphoré comprenant une étape de mise en contact d'un matériau hydrogel tel que défini ci-dessus pour l'utilisation avec la zone contaminée suivie d'une étape de retrait du matériau de ladite zone, moyennant quoi la zone est ainsi appauvrie voire dénuée en ledit composé organosphoré.

5 Plus spécifiquement, l'étape de mise en contact peut consister à déposer le matériau hydrogel, par exemple, sous forme d'une membrane, sur la zone contaminée et à le retirer facilement et rapidement, sans qu'il soit nécessaire de recourir à des systèmes d'aspiration.

10 Parmi les matériaux hydrogels objets de l'utilisation et du procédé de l'invention, certains sont nouveaux.

Aussi, l'invention a trait également à un matériau hydrogel comprenant un polymère et une phase aqueuse comprenant un agent apte à engendrer la séquestration d'un composé organophosphoré dans le matériau hydrogel, ledit agent étant du fluorure de potassium, ladite phase aqueuse étant
15 piégée dans le polymère.

Il s'entend que les autres caractéristiques du matériau, notamment en ce qui concerne le polymère constitutif, peuvent être celles déjà définies plus haut dans le cadre de l'utilisation.

L'invention va être, à présent, décrite à la lumière des exemples
20 ci-dessous, ces exemples n'étant fournis qu'à titre d'illustration de l'invention et n'en constituant en aucun cas une limitation.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

25 La figure unique est un graphique illustrant l'évolution de la concentration en DMMP résiduel C (exprimée en %) en fonction de la durée de mise en contact t (en heures).

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la préparation d'un matériau hydrogel utilisé par la suite pour la conception d'un matériau hydrogel conforme à l'invention.

Pour ce faire, dans un pilulier de 30 mL, préalablement séché une nuit à 90°C dans une étuve sous vide dynamique et conditionné sous argon, on introduit de l'acrylate de sodium (1,242 g).

Un barreau aimanté est ajouté dans le pilulier, lequel est ensuite fermé hermétiquement au moyen d'un septum puis purgé à l'argon.

A travers le septum, on ajoute du N, N'-diméthylacrylamide (5,44 mL) puis de l'eau ultrapure (13,4 mL).

Le mélange résultant est mélangé sous agitation magnétique sous gaz inerte pendant 15 minutes jusqu'à l'obtention d'une solution limpide.

Le septum est ensuite retiré, puis on ajoute immédiatement dans le pilulier du persulfate de potassium (35,8 mg). Le septum est remis en place et le pilulier est soumis une nouvelle purge sous argon et sous agitation.

Environ 150 secondes après l'introduction du persulfate de potassium, le septum est de nouveau retiré et l'intégralité du mélange désormais polymérisé est prélevée à l'aide d'une seringue.

Des dépôts du polymère formé sont effectués dans 5 coupelles en polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 25 mL à fond plat, à raison de 3,5 mL par coupelle. Les coupelles ainsi remplies sont introduites dans une enceinte hermétique à flux gazeux. Un balayage à l'azote est effectué pendant 2 heures.

A l'issue de ces deux heures, le flux d'azote est interrompu. Les coupelles sont conservées dans l'enceinte sous atmosphère d'azote pendant une nuit. Le lendemain, les matériaux hydrogel présents dans les coupelles en sont retirés puis entreposés sur une plaque de silicone dans un endroit à l'abri de la

poussière pendant 24 heures (en l'occurrence, ici, un cristalliseur retourné avec ménagement d'un léger passage d'air).

EXEMPLE 2

5 Dans cet exemple, il est procédé au gonflement des hydrogels obtenus à l'exemple 1.

Pour ce faire, dans une coupelle en PTFE de 25 mL, on introduit 25 mL d'eau ultrapure.

10 Un matériau hydrogel de l'exemple 1 est ensuite immergé dans la coupelle pendant 24 heures, de façon à ce que la totalité de la phase aqueuse soit incorporée dans le matériau.

EXEMPLE 3

15 Dans cet exemple, il est procédé de la même façon que dans l'exemple 2, si ce n'est que le volume d'eau ultrapure est porté à 10 mL.

EXEMPLE 4

Dans cet exemple, il est procédé de la même façon que dans l'exemple 2, si ce n'est que le volume d'eau ultrapure est porté à 15 mL.

20

EXEMPLE 5

Dans cet exemple, il est procédé de la même façon que dans l'exemple 2, à la différence que la phase aqueuse utilisée est constituée de 5 mL d'eau ultrapure, dans laquelle sont dissous 2,5 % massique de fluorure de potassium.

25

EXEMPLE 6

Dans cet exemple, il est procédé de la même façon que dans l'exemple 2, à la différence que la phase aqueuse utilisée est constituée de 5 mL

d'eau ultrapure, dans laquelle sont dissous 5 % massique de fluorure de potassium.

EXEMPLE 7

5 Dans cet exemple, il est procédé de la même façon que dans l'exemple 2, à la différence que la phase aqueuse utilisée est constituée de 5 mL d'eau ultrapure, dans laquelle sont dissous 10 % massique de fluorure de potassium.

10 EXEMPLE 8

Dans cet exemple, il est procédé de la même façon que dans l'exemple 2, à la différence que la phase aqueuse utilisée est constituée de 10 mL d'eau ultrapure, dans laquelle sont dissous 2,5 % massique de fluorure de potassium.

15

EXEMPLE 9

Dans cet exemple, il est procédé de la même façon que dans l'exemple 2, à la différence que la phase aqueuse utilisée est constituée de 10 mL d'eau ultrapure, dans laquelle sont dissous 5 % massique de fluorure de potassium.

20

EXEMPLE 10

Dans cet exemple, il est procédé de la même façon que dans l'exemple 2, à la différence que la phase aqueuse utilisée est constituée de 10 mL d'eau ultrapure, dans laquelle sont dissous 10 % massique de fluorure de potassium.

25

EXEMPLE 11

Dans cet exemple, l'objectif est de démontrer les propriétés séquestrantes des matériaux de l'invention vis-à-vis des composés organophosphorés.

5 Pour ce faire, il est procédé à la mesure de la cinétique d'absorption de l'hydrogel gonflé, lorsque celui est déposé directement sur un volume comprenant un composé organosphosphoré, ces conditions étant les plus représentatives d'un environnement réel, à savoir le contact direct avec une surface contaminée.

10 Le composé organophosphoré utilisé est un composé simulant des agents chimiques de combat (tels que le gaz Sarin), en ce sens qu'il dispose de propriétés physico-chimiques similaires (en termes, notamment, de température d'ébullition et de solubilité) tout en présentant une toxicité moindre.

15 Ce composé organophosphoré est le méthylphosphonate de diméthyle (symbolisé par l'abréviation DMMP).

Le suivi cinétique est réalisé par dosage indirect du composé organophosphoré en fonction de la durée de mise en contact, ce dosage étant réalisé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de
20 masse (GC-MS).

Dans un premier temps, il est mis en œuvre l'opération suivante, dite de détermination du point T0

Pour ce faire, dans une coupelle en PTFE de 50 mL, on introduit 0,25 mL de DMMP. La coupelle est ensuite rincée à deux reprises avec 5 mL
25 d'éthanol. Les deux phases de lavage sont réunies, puis 1 mL est prélevé et introduit dans le passeur de l'appareil GC-MS. Après enregistrement du chromatogramme correspondant, le signal du DMMP est identifié et la valeur de son aire est enregistrée. Cette valeur T0, qui correspond à l'aire relative à la

concentration initiale en DMMP, sera utilisée comme base de comparaison pour le reste du protocole.

Dans un deuxième temps, dans 4 coupelles en PTFE de 50 mL, on introduit 0,25 mL de DMMP par coupelle. Quatre échantillons de matériaux hydrogel de l'exemple 2 sont ensuite positionnés dans chaque coupelle
5 comprenant le DMMP.

Après 15 minutes de mise en contact, le matériau hydrogel de la première coupelle est retiré. La coupelle est ensuite rincée à deux reprises avec 5 mL d'éthanol. Les deux phases de lavage sont réunies, puis 1 mL est prélevé et
10 introduit dans le passeur de l'appareil GC-MS. Un chromatogramme est ensuite enregistré et la valeur d'aire du signal de la DMMP est mesurée et comparée à la mesure T0.

Enfin, dans un troisième temps, l'opération est ensuite reproduite avec les 3 coupelles suivantes, avec des durées de mise en contact
15 respectives de 30 minutes, 1 heure et 2 heures.

Les résultats sont reportés sur la courbe a) de la figure unique jointe en annexe, illustrant l'évolution de la concentration en DMMP résiduel C (exprimée en %) en fonction de la durée de mise en contact t (en heures).

En parallèle, les opérations ont été réitérées de la même façon
20 mais avec le matériau hydrogel de l'exemple 6, c'est-à-dire le matériau hydrogel, pour lequel la phase aqueuse utilisée est constituée de 5 mL d'eau ultrapure, dans laquelle sont dissous 5 % massique de fluorure de potassium.

Les résultats sont reportés sur la courbe b) de la figure unique jointe en annexe.

A titre comparatif, on peut constater que, en 1 heure, la
25 quantité de DMMP résiduelle a été mesurée à 8% de la valeur initiale dans le cas d'une mise en contact avec le matériau de l'exemple 2, alors que, dans le cas du matériau de l'exemple 6, la quantité de DMMP résiduelle au bout d'une heure a été mesurée à 1,5%, ce qui correspond à une absorption de 98,5 %.

Ceci confirme l'efficacité des matériaux de l'invention vis-à-vis de l'absorption des composés organophosphorés.

REVENDICATIONS

1. Utilisation, pour la séquestration ou le piégeage d'au moins un composé organosphoré, d'un matériau hydrogel comprenant un polymère et une phase aqueuse comprenant un agent apte à engendrer la séquestration d'un composé organophosphoré dans le matériau hydrogel, ledit agent étant un sel choisi parmi les halogénures alcalins, les phosphates alcalins, les sulfates alcalins et les mélanges de ceux-ci, ladite phase aqueuse étant piégée dans le polymère.

10

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le polymère comprend des groupes aptes à former des liaisons hydrogène.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le polymère comprend des groupes choisis parmi les groupes amides, les groupes – OH, les groupes carboxyliques et/ou les groupes carboxylates.

15

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère comprend au moins un motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère non ionique et au moins un motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère ionique.

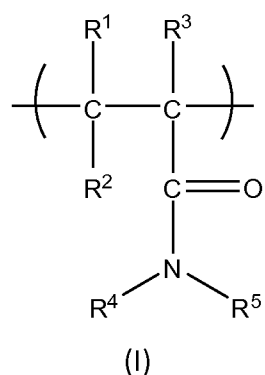
20

5. Utilisation selon la revendication 4, dans laquelle le motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère non ionique est un motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère choisi parmi les monomères styréniques, les monomères acrylates, les monomères méthacrylates, les monomères acrylamides.

25

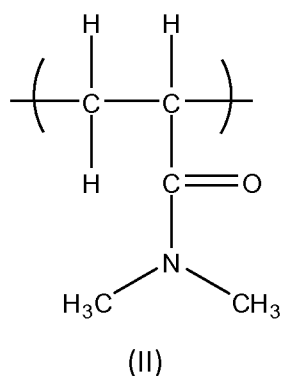
6. Utilisation selon la revendication 4 ou 5, dans laquelle le motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère non ionique est un motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère acrylamide d'alkyle.

5 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans laquelle le motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère non ionique est un motif répondant à la formule (I) suivante :



10 dans laquelle les R^1 , R^2 , R^3 , R^4 et R^5 correspondent, indépendamment l'un de l'autre, à un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, et de manière préférée, avec pour condition que l'un au moins des groupes R^3 ou R^5 est un groupe alkyle.

15 8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, dans laquelle le motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère non ionique est un motif répondant à la formule (II) suivante :



9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, dans laquelle le motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère non ionique est compris, dans le polymère, à raison d'au moins 50% en masse par rapport à la masse totale du polymère.

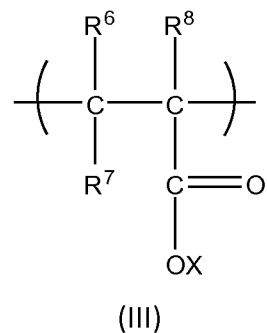
5

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, dans laquelle le motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère ionique est un motif issu de la polymérisation d'un monomère vinylique porteur d'au moins un groupe ionique.

10

11. Utilisation selon la revendication 10, dans laquelle le groupe ionique est un groupe anionique ou un groupe cationique.

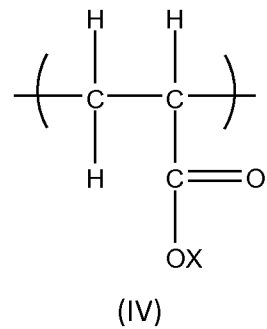
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 11, dans laquelle le motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère ionique est un motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère (méth)acrylate répondant à la formule (III) suivante :



20

dans laquelle les R^6 , R^7 , R^8 correspondent, indépendamment l'un de l'autre, à un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle et X représente un cation, tel qu'un cation alcalin, un cation ammonium.

13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 12, dans laquelle le motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère ionique est un motif répétitif de formule (IV) suivante :



5

dans laquelle X est un cation alcalin, en particulier du sodium ou potassium, auquel ce motif répétitif est issu respectivement de polymérisation de l'acrylate de sodium ou de l'acrylate de potassium.

10

14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 13, dans laquelle le motif répétitif issu de la polymérisation d'un monomère ionique est compris, dans le polymère à raison d'au plus 50% en masse par rapport à la masse totale du polymère.

15

15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 14, dans laquelle le polymère est un polymère comprenant un motif répétitif de formule (I) telle que définie à la revendication 7 et un motif répétitif de formule (III) telle que définie à la revendication 12.

20

16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 15, dans laquelle le polymère est un polymère comprenant un motif répétitif de formule (II) telle que définie à la revendication 8 et un motif répétitif de formule (IV) telle que définie à la revendication 13.

25

17. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'agent est du fluorure de potassium.

5 18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le matériau hydrogel se présente sous forme d'une membrane.

10 19. Procédé de piégeage d'un composé organophosphoré présent dans une zone contaminée en ledit composé organophosphoré comprenant une étape de mise en contact d'un matériau hydrogel tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 avec la zone contaminée suivie d'une étape de retrait du matériau de ladite zone, moyennant quoi la zone est ainsi appauvrie voire dénuée en ledit composé organophosphoré.

15 20. Matériau hydrogel comprenant un polymère et une phase aqueuse comprenant un agent apte à engendrer la séquestration d'un composé organophosphoré dans le matériau hydrogel, ledit agent étant du fluorure de potassium, ladite phase aqueuse étant piégée dans le polymère.

20

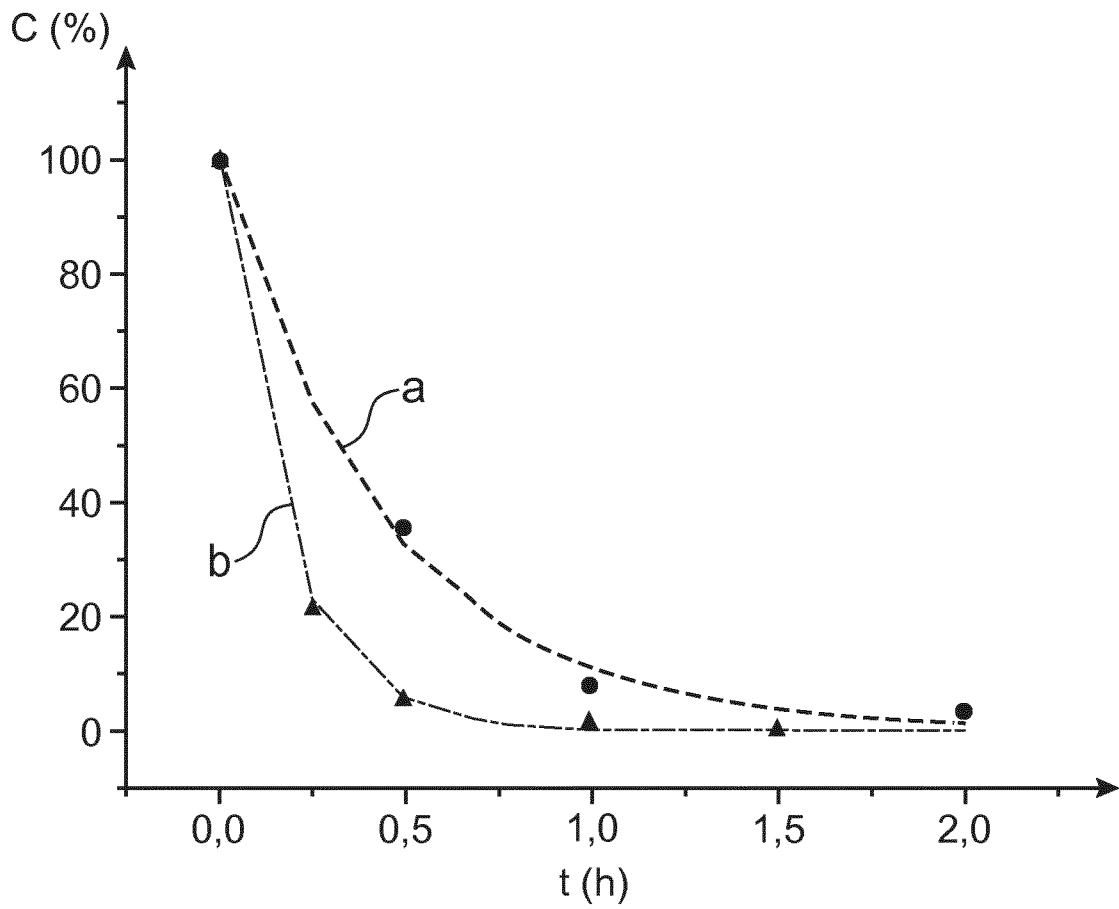


FIGURE UNIQUE

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/051670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K3/16 C08L33/24 C08L33/02
ADD.
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)
C08K C08F C08L

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WEN-FU LEE ET AL: "Poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-sulfobetaine)s hydrogels: 3. Synthesis and swelling behaviors of the [2-hydroxyethyl methacrylate-co-N,N'-dimethyl (acrylamido propyl) ammonium propane sulfonate] hydrogels", POLYMER GELS AND NETWORKS., vol. 6, no. 6, 1 December 1998 (1998-12-01), pages 493-511, XP055353658, NL ISSN: 0966-7822, DOI: 10.1016/S0966-7822(99)00002-7 paragraph [05.3] figure 3</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 10 March 2017	Date of mailing of the international search report 22/03/2017
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Fischer, Brigitte
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/051670

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HAMILTON C J ET AL: "Synthetic hydrogels: 4. The permeability of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) to cations-an overview of solute-water interactions and transport processes", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 29, no. 10, 1 October 1988 (1988-10-01), pages 1879-1886, XP024121366, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/0032-3861(88)90406-5 [retrieved on 1988-10-01] tables 1,3 figure 4	20
Y	----- WO 99/22861 A1 (MOLECULAR GEODESICS INC [US]; RICE UNIVERSITY [US]) 14 May 1999 (1999-05-14) page 11 - page 12 example 12	1-20
Y	----- DARIO DELI ET AL: "Selective Radioactive Decontamination employing Dual Stimuli Responsive N-Aza crown ether containing polymer hydrogels", MRS PROCEEDINGS, vol. 1265, 1 January 2010 (2010-01-01), XP055353670, DOI: 10.1557/PROC-1265-AA09-07 page 1565 - page 15166	1-3,17, 18,20
Y	----- YUHANG HU ET AL: "Indentation: A simple, nondestructive method for characterizing the mechanical and transport properties of pH-sensitive hydrogels", JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, vol. 27, no. 01, 23 November 2011 (2011-11-23), pages 152-160, XP055280946, US ISSN: 0884-2914, DOI: 10.1557/jmr.2011.368 III.Experiments; page 154	4-16
Y	----- EP 1 998 907 A1 (CELLULAR BIOENGINEERING INC [US]) 10 December 2008 (2008-12-10) paragraph [0049] claims 1,2,15 ----- -/--	19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/051670

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>Mary Beth Ruskai: "Optimization of Communication in Noisy Quantum Channels", ³30 September 2002 (2002-09-30), XP055280750, Retrieved from the Internet: URL:http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a565037.pdf page 18</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	19
Y	<p>Office Of Research And Development: "Decontamination Research and Development Conference", ¹1 July 2012 (2012-07-01), XP055281682, Retrieved from the Internet: URL:https://www.hsd1.org/?view&did=744160 [retrieved on 2016-06-17] page 43, paragraph 8.4</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	19
Y	<p>WO 2012/001046 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; CUER FREDERIC [FR]; FAURE SYLVAIN) 5 January 2012 (2012-01-05) claims 1,9,10 page 18 - page 19 example 4</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/051670

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9922861	A1	14-05-1999	NONE

EP 1998907	A1	10-12-2008	AT 498461 T 15-03-2011
		AU 2007221030 A1	07-09-2007
		CA 2643409 A1	07-09-2007
		CN 101394942 A	25-03-2009
		EP 1998907 A1	10-12-2008
		JP 2009532512 A	10-09-2009
		KR 20090023334 A	04-03-2009
		US 2012121459 A1	17-05-2012
		WO 2007100861 A1	07-09-2007

WO 2012001046	A1	05-01-2012	CN 102971016 A 13-03-2013
		EP 2588148 A1	08-05-2013
		FR 2962046 A1	06-01-2012
		JP 5840206 B2	06-01-2016
		JP 6078624 B2	08-02-2017
		JP 2013532160 A	15-08-2013
		JP 2016093503 A	26-05-2016
		KR 20130090402 A	13-08-2013
		RU 2013104408 A	10-08-2014
		US 2013171024 A1	04-07-2013
		WO 2012001046 A1	05-01-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/051670

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08K3/16 C08L33/24 C08L33/02 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08K C08F C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WEN-FU LEE ET AL: "Poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-sulfobetaine)s hydrogels: 3. Synthesis and swelling behaviors of the [2-hydroxyethyl methacrylate-co-N,N'-dimethyl (acrylamido propyl) ammonium propane sulfonate] hydrogels", POLYMER GELS AND NETWORKS., vol. 6, no. 6, 1 décembre 1998 (1998-12-01), pages 493-511, XP055353658, NL ISSN: 0966-7822, DOI: 10.1016/S0966-7822(99)00002-7 alinéa [05.3] figure 3 ----- -/--	20
<input checked="" type="checkbox"/>	Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 10 mars 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 22/03/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Fischer, Brigitte

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	HAMILTON C J ET AL: "Synthetic hydrogels: 4. The permeability of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) to cations-an overview of solute-water interactions and transport processes", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 29, no. 10, 1 octobre 1988 (1988-10-01), pages 1879-1886, XP024121366, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/0032-3861(88)90406-5 [extrait le 1988-10-01] tableaux 1,3 figure 4	20
Y	----- WO 99/22861 A1 (MOLECULAR GEODESICS INC [US]; RICE UNIVERSITY [US]) 14 mai 1999 (1999-05-14) page 11 - page 12 exemple 12	1-20
Y	----- DARIO DELI ET AL: "Selective Radioactive Decontamination employing Dual Stimuli Responsive N-Aza crown ether containing polymer hydrogels", MRS PROCEEDINGS, vol. 1265, 1 janvier 2010 (2010-01-01), XP055353670, DOI: 10.1557/PROC-1265-AA09-07 page 1565 - page 15166	1-3,17, 18,20
Y	----- YUHANG HU ET AL: "Indentation: A simple, nondestructive method for characterizing the mechanical and transport properties of pH-sensitive hydrogels", JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, vol. 27, no. 01, 23 novembre 2011 (2011-11-23), pages 152-160, XP055280946, US ISSN: 0884-2914, DOI: 10.1557/jmr.2011.368 III.Experiments; page 154	4-16
Y	----- EP 1 998 907 A1 (CELLULAR BIOENGINEERING INC [US]) 10 décembre 2008 (2008-12-10) alinéa [0049] revendications 1,2,15 ----- -/--	19

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	<p>Mary Beth Ruskai: "Optimization of Communication in Noisy Quantum Channels", 30 septembre 2002 (2002-09-30), XP055280750, Extrait de l'Internet: URL:http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a565037.pdf page 18</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	19
Y	<p>Office Of Research And Development: "Decontamination Research and Development Conference", 1 juillet 2012 (2012-07-01), XP055281682, Extrait de l'Internet: URL:https://www.hSDL.org/?view&did=744160 [extrait le 2016-06-17] page 43, alinéa 8.4</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	19
Y	<p>WO 2012/001046 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; CUER FREDERIC [FR]; FAURE SYLVAIN) 5 janvier 2012 (2012-01-05) revendications 1,9,10 page 18 - page 19 exemple 4</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/051670

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9922861	A1	14-05-1999	AUCUN

EP 1998907	A1	10-12-2008	AT 498461 T 15-03-2011
		AU 2007221030 A1	07-09-2007
		CA 2643409 A1	07-09-2007
		CN 101394942 A	25-03-2009
		EP 1998907 A1	10-12-2008
		JP 2009532512 A	10-09-2009
		KR 20090023334 A	04-03-2009
		US 2012121459 A1	17-05-2012
		WO 2007100861 A1	07-09-2007

WO 2012001046	A1	05-01-2012	CN 102971016 A 13-03-2013
		EP 2588148 A1	08-05-2013
		FR 2962046 A1	06-01-2012
		JP 5840206 B2	06-01-2016
		JP 6078624 B2	08-02-2017
		JP 2013532160 A	15-08-2013
		JP 2016093503 A	26-05-2016
		KR 20130090402 A	13-08-2013
		RU 2013104408 A	10-08-2014
		US 2013171024 A1	04-07-2013
		WO 2012001046 A1	05-01-2012
