

(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
29 juin 2017 (29.06.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/109018 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08B 37/16 (2006.01) C08L 5/16 (2006.01)
C08B 37/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/082279

(22) Date de dépôt international :
22 décembre 2016 (22.12.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1563051 22 décembre 2015 (22.12.2015) FR

(71) Déposants : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR]; 12 cours Sablon, 63000 Clermont Ferrand (FR). MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis Braille 10, 1763 Granges-Paccot (CH). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, 75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs : ABAD, Mathilde; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). RAMOUL, Hassen; 13 rue Jules Vallès, 91000 Evry (FR). JARROUX BLACHERIE, Nathalie; 2 allée du Grand Cèdre, 91160 Ballainvilliers (FR).

(74) Mandataire : CASALONGA & ASSOCIES; 8 Avenue Percier, 75008 Paris (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))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : CYCLODEXTRIN POLYROTAXANE PURIFICATION METHOD

(54) Titre : METHODE DE PURIFICATION DES POLYROTAXANES A BASE DE CYCLODEXTRINES

(57) Abstract : The invention relates to a method for purifying a cyclodextrin polyrotaxane containing free cyclodextrins as impurities. Said method includes the following steps: a) heat-treating, at a temperature of between 70 and 300°C, the cyclodextrin polyrotaxane containing free cyclodextrins as impurities, then b) solution-treating the product obtained in step a) in a solvent in which the cyclodextrin polyrotaxane containing free cyclodextrins as impurities is soluble before heat treatment, then c) an optional step of sonicating, by means of ultrasound, the solution obtained in step b), then d) removing the insoluble components from the solution obtained in step c), and e) optionally drying the solution obtained in step d).

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une méthode de purification d'un polyrotaxane à base de cyclodextrines comprenant à titre d'impuretés des cyclodextrines libres, qui comprend les étapes suivantes : a) traitement thermique à une température allant de 70 à 300°C du polyrotaxane à base de cyclodextrines comprenant à titre d'impuretés des cyclodextrines libres, puis b) mise en solution du produit obtenu à l'étape a) dans un solvant dans lequel le polyrotaxane à base de cyclodextrines comprenant à titre d'impuretés des cyclodextrines libres est soluble avant le traitement thermique, puis c) une étape éventuelle de sonication au moyen d'ultrasons de la solution obtenue à l'étape b), puis d) élimination des constituants insolubles de la solution obtenue à l'étape c), e) séchage éventuel de la solution obtenue à l'étape d).



WO 2017/109018 A1

METHODE DE PURIFICATION DES POLYROTAXANES A BASE DE CYCLODEXTRINES

5 La présente invention concerne une méthode de purification d'un polyrotaxane à base de cyclodextrines comprenant à titre d'impuretés des cyclodextrines libres, cette méthode comprenant en particulier une étape de traitement thermique.

10 Les polyrotaxanes sont des assemblages supramoléculaires constitués de molécules cycliques enfilées le long de chaînes polymères qui présentent à leurs deux extrémités des groupes volumineux évitant le désenfilage des molécules cycliques.

15 Les polyrotaxanes sont des assemblages qui, introduits dans un matériau, lui confèrent des propriétés intéressantes comme par exemple la résistance à l'abrasion (cf. notamment la demande de brevet EP2397527).

20 Lors de la préparation de ces assemblages, le désenfilage des molécules cycliques peut être important. En fin de préparation, il est donc habituel d'obtenir un mélange constitué d'un polyrotaxane et de molécules cycliques libres. Il est alors primordial d'éliminer efficacement les molécules cycliques libres présentes dans le produit car elles peuvent altérer les propriétés mécaniques du polyrotaxane par la présence de zones cristallines par exemple.

25 Les molécules cycliques enfilées sur le polyrotaxane peuvent être en particulier de la famille des cyclodextrines.

30 La purification d'un polyrotaxane à base de cyclodextrines est difficile en raison notamment des liaisons hydrogène qui peuvent se former entre les fonctions hydroxyle portées par les cyclodextrines libres et les fonctions hydroxyle portées par les cyclodextrines enfilées sur la chaîne polymère du polyrotaxane.

 Une voie de purification consiste à modifier les groupements hydroxyle des cyclodextrines pour minimiser les interactions entre les cyclodextrines libres et enfilées.

Typiquement, cela consiste tout d'abord à réaliser par exemple une acétylation, une alkylation, une benzylation, une benzoylation, une halogénéation, une méthylation, une sulfonylation ou encore une silylation des fonctions hydroxyle des cyclodextrines.

5 Puis, le polyrotaxane et les cyclodextrines libres sont séparés.

Enfin, les fonctions hydroxyle des cyclodextrines du polyrotaxane sont restaurées.

10 Cependant, cette voie de purification est particulièrement onéreuse en raison du nombre d'étapes à mettre en œuvre et du coût des produits chimiques. De plus, en raison du nombre important d'étapes, le rendement de purification est faible ce qui augmente également le coût.

15 Une autre méthode consiste à purifier le polyrotaxane à base de cyclodextrines en utilisant la technique de chromatographie d'exclusion stérique préparative.

20 Cependant, cette méthode de purification est particulièrement longue et n'est pas applicable à de grandes quantités de produit à purifier. En particulier, les colonnes de purification sont onéreuses et sont rapidement saturées. Par conséquent, il est nécessaire de les nettoyer souvent pour les régénérer ce qui représente un coût supplémentaire. De plus, la purification sur de telles colonnes nécessite de grandes quantités de solvant qu'il faut ensuite évaporer de l'échantillon ce qui, avec des solvants peu volatils, est difficile, long et donc coûteux.

25 Par conséquent, il existe un besoin de développer une nouvelle méthode de purification d'un polyrotaxane à base de cyclodextrines comprenant à titre d'impuretés des cyclodextrines libres, qui soit simple à mettre en œuvre, efficace, et qui permette d'obtenir rapidement de grandes quantités de polyrotaxane à base de cyclodextrines purifié.

30 Les demanderesses ont maintenant découvert qu'une méthode de purification associant un traitement thermique et une mise en solution permettait de répondre parfaitement au problème technique posé.

L'invention a donc pour objet une méthode de purification d'un polyrotaxane à base de cyclodextrines comprenant à titre d'impuretés des cyclodextrines libres, qui comprend les étapes suivantes :

5 a) traitement thermique à une température allant de 70 à 300°C du polyrotaxane à base de cyclodextrines comprenant à titre d'impuretés des cyclodextrines libres, puis

10 b) mise en solution du produit obtenu à l'étape a) dans un solvant dans lequel le polyrotaxane à base de cyclodextrines comprenant à titre d'impuretés des cyclodextrines libres est soluble avant le traitement thermique, puis

c) élimination des constituants insolubles de la solution obtenue à l'étape b).

15 La méthode selon l'invention est simple à mettre en œuvre, efficace, et permet d'obtenir rapidement à faible coût de grandes quantités de polyrotaxane à base de cyclodextrines avec une bonne pureté.

20 De plus, du fait de sa simplicité de mise en œuvre, la méthode selon l'invention peut être réalisée plusieurs fois de suite sur le même échantillon de polyrotaxane afin d'obtenir une pureté encore améliorée.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisations qui suivent.

25 Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en poids.

30 D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « entre a et b » représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « de a à b » signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

Dans la présente invention, on entend par « taux de recouvrement de la chaîne polymère », le pourcentage en nombre de cyclodextrines présentes le long de la chaîne polymère par rapport au

nombre maximum de cyclodextrines enfilables. Ainsi, 100 % de recouvrement de la chaîne polymère correspond au nombre maximum de cyclodextrines insérables sur celle-ci et un taux de recouvrement de la chaîne polymère de 60 % signifie que 60 % du nombre de cyclodextrines insérables au maximum sont enfilées sur la chaîne polymère et que les 40 % de cyclodextrines restantes sont libres.

Au sens de la présente invention, on entend par « température ambiante », une température allant de 15°C à 25°C, et de préférence d'environ 20°C.

Comme expliqué précédemment, un polyrotaxane est un assemblage supramoléculaire constitué d'une ou plusieurs molécules cycliques enfilées le long d'une chaîne polymère qui présente à ses deux extrémités des groupes volumineux évitant le désenfilage des molécules cycliques.

La chaîne polymère est généralement choisie parmi les alcools polyvinyliques, les acides poly(méth)acryliques, les polymères à base de cellulose telles que la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxypropylcellulose, les polyacrylamides, les poly(oxydes d'éthylène), les poly(oxydes de propylène), les polymères à base de poly(vinyle acétate), les poly(vinyl méthyl éthers), les polyamines, les poly(éthylène imines), la caséine, la gélatine, l'amidon, les polymères à base de poly(oléfine) tels que le polyéthylène, le polypropylène et les copolymères d'éthylène et de propylène, les polymères polyesters, les polymères de poly(chlorure de vinyle), les polymères à base de polystyrène, les polymères acryliques telles que le poly(méthacrylate de méthyle) et ses copolymères, les polymères polycarbonates, les polyuréthanes, les poly(isobutylènes), les polytétrahydrofurannes, les polyanilines, les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène (polymères ABS), les polyamides tels que le Nylon, les polyimides, les polymères diéniques tels que le polyisoprène (PI) et le polybutadiène (PB), les polysiloxanes tels que le polydiméthysiloxane (PDMS), les polysulfones, les polyimines, les poly(anhydrides acétiques), les polyurés, les polysulfides, les polyphosphazènes, les poly(cétones), les

polyphénylènes, les polyhalooléfines, et les copolymères et/ou les mélanges de ces polymères.

5 Par polymère diénique, qu'il soit naturel ou synthétique, doit être compris de manière connue un élastomère constitué au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

10 Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : « essentiellement insaturés » ou « essentiellement saturés ». On entend en général par « essentiellement insaturé », un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15 % (% en moles) ; c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les
15 copolymères de diènes et d'alpha-oléfinés type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques « essentiellement saturés » (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15 %). Dans la catégorie des élastomères diéniques « essentiellement
20 insaturés », on entend en particulier par élastomère diénique « fortement insaturé » un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50 %.

De manière préférée, la chaîne polymère est choisie parmi les poly(oxydes d'éthylène), les poly(oxydes de propylène), les
25 copolymères de poly(oxydes d'éthylène), les copolymères de poly(oxydes de propylène), les poly(isobutylènes), le polydiméthylsiloxane (PDMS), les polymères diéniques tels que le polyisoprène (PI), le polybutadiène (PB), les copolymères de styrène-butadiène (SBR), les copolymères de styrène-isoprène (SIR), et les
30 copolymères éthylène-propylène-monomère diène (EPDM), les polymères à base de poly(oléfine) tels que les copolymères butène-éthylène (EBR), et les mélanges de ces polymères.

De manière tout particulièrement préférée, la chaîne polymère est choisie parmi les poly(oxydes d'éthylène), les poly(isobutylènes), et les mélanges de ces polymères.

Les groupes volumineux aux deux extrémités qui permettent d'éviter le désenfilage des molécules cycliques sont généralement des groupements volumineux tels que des dérivés de triphényle, de phénalène, de phénanthrène, d'anthracène, de fluoranthène, d'acéphénanthrylène, d'acéanthrylène, de triphénylène, de pyrène, de chrysène, de naphthacène, de pleiadène, de picène, de périlène, de pentaphène, de pentacène, de phthalocyanine, de cyclodextrine, de di- ou tri-adamantane, de cucurbiturile, ou d'éther couronne, ces groupements volumineux portant une fonction ou un groupement activable qui peut réagir avec la chaîne polymère comme un atome d'halogène, un carboxyle, un hydroxyle, une amine, un isocyanate, un thioisocyanate, une double liaison, un aldéhyde, un amide ou un azide.

De manière particulièrement préférée dans l'invention, les groupements volumineux sont des dérivés de pyrène.

Dans la présente invention, le polyrotaxane est à base de cyclodextrines.

Par cyclodextrine, on entend des oligosaccharides cycliques composés de sous-unités glucopyrannose liées en α -(1,4).

De manière préférée, les cyclodextrines utilisées dans la méthode selon l'invention sont choisies parmi les α -cyclodextrines (6 sous-unités glucopyrannose), les β -cyclodextrines (7 sous-unités glucopyrannose), les γ -cyclodextrines (8 sous-unités glucopyrannose), les δ -cyclodextrines, les ϵ -cyclodextrines, et les dérivés de ces composés.

De manière particulièrement préférée, les cyclodextrines utilisées dans la méthode selon l'invention sont choisies parmi les α -cyclodextrines, les γ -cyclodextrines, et les dérivés de ces composés.

Le choix du type de cyclodextrine utilisée dépend généralement de la chaîne polymère utilisée pour le polyrotaxane, notamment de leurs tailles respectives, à savoir le diamètre de la chaîne polymère par rapport à la taille de la cavité de la cyclodextrine.

Ainsi, pour une chaîne polymère choisie parmi les poly(oxydes d'éthylène) par exemple, on privilégiera de préférence les α -cyclodextrines. De même, pour une chaîne polymère choisie parmi les poly(isobutylènes) par exemple, on privilégiera de préférence les γ -cyclodextrines.

De manière préférée dans la présente invention, les cyclodextrines sont choisies parmi les cyclodextrines avec des groupements hydroxyle non-modifiés, les cyclodextrines avec des groupements hydroxyle partiellement ou totalement silylés et les cyclodextrines avec des groupements hydroxyle partiellement substitués au moyen de groupements autres que les silyles.

Les cyclodextrines avec des groupements hydroxyle partiellement substitués au moyen de groupements autres que les silyles sont par exemple des cyclodextrines acétylées, alkylées, benzoylées, benzylées, halogénées, méthylées et sulfonylées.

Pour les cyclodextrines avec des groupements hydroxyle partiellement ou totalement silylés, les groupements silyles sont par exemple choisis parmi le triméthylsilyle, le tertibutyldiméthylsilyle, le triisopropylsilyle ou le tertibutyldiphénylsilyle.

Ainsi, de manière particulièrement préférée, les cyclodextrines utilisées dans la méthode selon l'invention sont choisies parmi les α -, γ -cyclodextrines non-modifiées, les α -, γ -cyclodextrines avec des groupements hydroxyle partiellement substitués au moyen de groupements autres que les silyles et les α -, γ -cyclodextrines avec des groupements hydroxyle partiellement ou totalement silylés.

De manière tout particulièrement préférée, les cyclodextrines utilisées dans la méthode selon l'invention sont choisies parmi les α -, γ -cyclodextrines non-modifiées et les α -, γ -cyclodextrines avec des groupements hydroxyle partiellement ou totalement silylés.

Comme énoncée précédemment, la première étape de la méthode selon l'invention est un traitement thermique à une température allant de 70 à 300°C du polyrotaxane à base de cyclodextrines comprenant à titre d'impuretés des cyclodextrines libres.

Cette étape de traitement thermique permet de rendre insoluble les cyclodextrines libres tout en conservant soluble le polyrotaxane à base de cyclodextrines, ceci dans un solvant dans lequel le polyrotaxane à base de cyclodextrines comprenant à titre d'impuretés des cyclodextrines libres est soluble avant traitement thermique.

Ainsi, l'homme du métier saura choisir la température dans la gamme revendiquée en fonction de la durée de cette étape et inversement. En effet, il est bien connu de l'homme du métier que plus la température d'une réaction augmente et plus la durée de cette réaction est courte. Inversement, plus la température d'une réaction est faible et plus la durée de cette réaction doit augmenter.

Cependant, de manière préférée, l'étape de traitement thermique a) est effectuée à une température allant de 100°C à 250°C, et plus particulièrement de 140°C à 250°C.

Ainsi, avec ces gammes de températures préférées, l'étape de traitement thermique a) a généralement une durée allant de 1 milliseconde à 24 heures, de préférence de 10 mn à 4 heures.

Cette étape se déroule généralement à pression atmosphérique.

Pour cette étape, on utilise généralement un four, une étuve à atmosphère inerte ou non inerte, ou encore une plaque chauffante.

Le produit obtenu à l'étape a) est ensuite mis en solution dans un solvant dans lequel le polyrotaxane à base de cyclodextrines comprenant à titre d'impuretés des cyclodextrines libres est soluble avant le traitement thermique.

À titre de solvants dans lequel le polyrotaxane à base de cyclodextrines comprenant à titre d'impuretés des cyclodextrines libres est soluble avant le traitement thermique, on pourra notamment citer l'eau, l'éthanol, le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO).

Par conséquent, de manière préférée, le solvant de l'étape de mise en solution b) est choisi parmi l'eau, l'éthanol, le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), et un mélange de ces solvants.

La quantité de solvants doit généralement être adaptée à la quantité de produits obtenue à l'étape de traitement thermique a).

5 Cependant, de manière préférée, la concentration du produit obtenu à l'étape de traitement thermique a) dans le solvant de l'étape de mise en solution b) va de 0,1 g/L à 150 g/L, de préférence va de 0,1 g/L à 20 g/L.

10 De manière particulièrement préférée, la méthode selon l'invention comprend en outre, entre l'étape b) et l'étape c), une étape de sonication, de préférence au moyen d'ultrasons, de la solution obtenue à l'étape b).

15 Par sonication au moyen d'ultrasons au sens de la présente invention, on entend que l'échantillon liquide est soumis à des ultrasons (dans une gamme typiquement comprise entre 20 kHz et 400 kHz). Ainsi, les polyrotaxanes à base de cyclodextrines sont généralement plus facilement solubilisés dans le solvant choisi et les cyclodextrines libres sont quant à elles non-solubles et restent en suspension dans le solvant.

20 De manière préférée, l'étape de sonication a une durée allant de 1 mn à 24 h, de préférence de 15 mn à 24 h.

Généralement, l'étape de sonication est effectuée à une température allant de 10°C à 80°C en fonction du solvant choisi.

Cependant, l'étape de sonication est réalisée de préférence à température ambiante.

25 Cette étape se déroule généralement à pression atmosphérique.

Comme énoncée précédemment, l'étape c) de la méthode selon l'invention est une élimination des constituants insolubles de la solution obtenue à l'étape b) ou éventuellement de la solution obtenue après l'étape de sonication.

30 De manière préférée, l'étape d'élimination c) est réalisée par centrifugation ou par filtration, et de préférence est réalisée par centrifugation.

L'étape d'élimination c) est réalisée de préférence à température ambiante.

De manière préférée, l'étape d'élimination c) a une durée allant de 1 mn à plusieurs heures, et de préférence de 10 mn à 1 heure.

Lorsque l'étape d'élimination c) est réalisée par centrifugation, la force centrifuge relative (RCF) est généralement comprise entre
5 100 g et 300 000 g, de préférence entre 1 000 g et 30 000 g.

La méthode selon l'invention peut comprendre en outre une étape de séchage de la solution obtenue à l'étape d'élimination c).

Cette étape consiste à enlever le solvant résiduel et à récupérer le polyrotaxane purifié sous forme sèche.

10 Elle se déroule de préférence sous pression réduite, ce qui permet d'évaporer le solvant à des températures modérées par rapport à la température d'ébullition du solvant et à pression atmosphérique.

Par pression réduite au sens de la présente invention, on entend une pression de préférence inférieure à 1 bar, plus préférentiellement
15 inférieure à 1 mbar, et encore plus préférentiellement inférieure à 10^{-3} mbar.

Cette étape de séchage, lorsqu'elle se déroule sous pression réduite, est réalisée de préférence à une température allant de 0°C à 70°C, de préférence entre 0°C et 50°C.

20 De manière particulièrement préférée, cette étape, lorsqu'elle se déroule sous pression réduite, est réalisée à température ambiante.

Elle peut également se dérouler sous pression atmosphérique à une température, dans ce cas, généralement plus élevée.

La température varie alors généralement de la température de
25 congélation à la température d'ébullition du solvant dans le cas où l'on souhaite procéder à pression atmosphérique, sans dépasser la température du traitement thermique.

Dans un mode particulièrement préféré de l'invention, la méthode de purification selon l'invention comprend les étapes
30 suivantes :

a) traitement thermique à une température allant de 100°C à 250°C, de préférence de 140°C à 250°C, pendant 1 ms à 24 heures, de préférence pendant 10 mn à 4 heures, à pression

atmosphérique, du polyrotaxane à base de cyclodextrines
comprenant à titre d'impuretés des cyclodextrines libres, puis
b) mise en solution du produit obtenu à l'étape a) dans un
solvant dans lequel le polyrotaxane à base de cyclodextrines
comprenant à titre d'impuretés des cyclodextrines libres est
soluble avant le traitement thermique, la concentration du
produit obtenu à l'étape a) dans le solvant de l'étape b) allant
de 0,1 g/L à 150 g/L, de préférence de 0,1 g/L à 20 g/L puis
c) sonication à l'aide d'ultrasons de la solution obtenue à
l'étape b) pendant une durée allant de 1 mn à 24 h, de
préférence de 15 mn à 24 h à température ambiante et à
pression atmosphérique, puis
d) élimination des constituants insolubles de la solution
obtenue à l'étape c) par centrifugation à température ambiante,
pendant une durée allant de 1 mn à plusieurs heures, de
préférence de 10 mn à 1 heure avec une force centrifuge
relative (RCF) comprise entre 100 g et 300 000 g, de
préférence entre 1 000 g et 30 000 g puis
e) séchage de la solution obtenue à l'étape d) sous pression
réduite à température ambiante pour récupérer le polyrotaxane
purifié.

La méthode selon l'invention peut être utilisée plusieurs fois à
la suite afin d'augmenter le degré de pureté du polyrotaxane.

Exemples

Chromatographie d'exclusion stérique

Les produits obtenus par la méthode selon l'invention sont
analysés par chromatographie d'exclusion stérique dans le
diméthylformamide (DMF). La colonne de chromatographie utilisée est
de marque WATERS (WAT045810) et est couplée à un détecteur UV
($\lambda = 345$ nm) et à un détecteur réfractométrique. La chromatographie
est réalisée à un débit de 0,3 mL/min et le volume d'injection est de

50 μ L (concentration 1 mg/mL). Après calibration, cette méthode de quantification des cyclodextrines libres (pour des détails sur la méthode de quantification, cf. notamment le document Macromolecular Chemistry and Physics, 205, 1206-1217 (2004), « A new versatile radical addition on α,ω -dimethacrylate poly(ethylene oxyde) ») permet
5 d'obtenir des résultats très proches de la méthode de quantification directe de la conversion des polyrotaxanes par dosage des résidus (cyclodextrines libres).

10 Exemple 1: purification d'un polyrotaxane à base de poly(oxyde d'éthylène) et d' α -cyclodextrine

On a synthétisé (pour la synthèse : voir également le document cité ci-dessus) un polyrotaxane à base d'un poly(oxyde d'éthylène)
15 (masse moyenne en nombre = 58 800 g/mol) et d' α -cyclodextrines caractérisé en ce que le taux de recouvrement de la chaîne polymère en α -cyclodextrines est de 74 %. Il reste donc 26 % d' α -cyclodextrines libres dans l'échantillon. Les groupes volumineux en bout des chaînes sont ici des dérivés de pyrène. 1 mg de l'échantillon est soumis à un
20 traitement thermique à une température et pendant une durée déterminées (voir tableau 1 ci-dessous) à pression atmosphérique. L'échantillon est ensuite mis en solution dans l'eau à une teneur de 1 g/L. Puis, l'échantillon est soumis à une étape de sonication au moyen d'ultrasons pendant 30 mn à température ambiante et à pression
25 atmosphérique. On récupère ensuite la fraction soluble par centrifugation à 18 500 g pendant 20 mn à température ambiante puis l'on évapore la solution recueillie sous vide à température ambiante jusqu'à ce que la masse de l'échantillon soit constante.

L'échantillon est analysé par chromatographie d'exclusion stérique. La mesure du pic correspondant à l' α -cyclodextrine libre
30 permet d'estimer la quantité d' α -cyclodextrines libres résiduelles dans l'échantillon.

L'échantillon A comparatif n'a pas été traité par la méthode ci-dessus et correspond au produit de départ (non-purifié).

L'échantillon B comparatif a été traité par la méthode ci-dessus mais à une température inférieure à la température utilisée dans la méthode selon l'invention.

5 L'échantillon C illustre la méthode selon l'invention et a été traité par la méthode ci-dessus à une température comprise dans la gamme de températures utilisée dans la méthode selon l'invention.

Le tableau 1 ci-dessous rassemble les données pour les trois échantillons A, B et C.

10 Tableau 1

	A	B	C
Température (°C)	-	60	180
Durée (heures)	-	1	1
Taux de cyclodextrines libres (%)	26	25	1,5

15 La méthode de purification selon l'invention permet donc de purifier simplement et efficacement un polyrotaxane à base de cyclodextrines.

Exemple 2 : purification d'un polyrotaxane à base de poly(oxyde d'éthylène) et d' α -cyclodextrine

20 On a synthétisé selon la même méthode que l'exemple 1 un polyrotaxane à base d'un poly(oxyde d'éthylène) (masse moyenne en nombre = 58 800 g/mol) et d' α -cyclodextrines caractérisé en ce que le taux de recouvrement de la chaîne polymère en α -cyclodextrines est de 16 %. Il reste donc 84 % d' α -cyclodextrines libres dans l'échantillon.

25 Les groupes volumineux en bout des chaînes sont ici des dérivés de pyrène.

13 g de l'échantillon est soumis à un traitement thermique à une température de 200°C et pendant une durée de 15 mn à pression

atmosphérique. L'échantillon est ensuite mis en solution dans l'eau à une teneur de 13 g/L pendant une nuit (16 heures). Puis, l'échantillon est soumis à une étape de sonication au moyen d'ultrasons pendant 15 minutes à température ambiante et à pression atmosphérique. On

5 récupère ensuite la fraction soluble par centrifugation à 18 500 g pendant 20 mn à température ambiante puis l'on évapore la solution recueillie sous vide à température ambiante jusqu'à ce que la masse de l'échantillon soit constante.

L'échantillon est analysé par chromatographie d'exclusion stérique. La mesure du pic correspondant à l' α -cyclodextrine libre permet d'estimer la quantité d' α -cyclodextrines libres résiduelles dans l'échantillon.

10

Le tableau 2 ci-dessous rassemble les données de l'échantillon D comparatif qui n'a pas été traité par la méthode ci-dessus et qui

15 correspond au produit de départ (non-purifié) et de l'échantillon E qui illustre la méthode selon l'invention et qui a été traité avec la méthode décrite ci-dessus.

Tableau 2

20

	D	E
Taux de cyclodextrines libres (%)	84	16

La méthode de purification selon l'invention permet donc de purifier simplement et efficacement un polyrotaxane à base de cyclodextrines.

25 Exemple 3: purification d'un polyrotaxane à base de poly(isobutylène) et de γ -cyclodextrine

On a synthétisé selon la même méthode que l'exemple 1

30 adaptée au polymère de l'exemple 3 un polyrotaxane à base d'un

poly(isobutylène) (masse moyenne en nombre = 15 400 g/mol) et de γ -cyclodextrines caractérisé en ce que le taux de recouvrement de la chaîne polymère en γ -cyclodextrines est de 72 %. Il reste donc 28 % de γ -cyclodextrines libres dans l'échantillon. Les groupes volumineux en bout des chaînes sont ici des dérivés de pyrène.

0,5 g de l'échantillon est soumis à un traitement thermique à une température de 150°C et pendant une durée de 2 heures. L'échantillon est ensuite mis en solution dans l'eau à une teneur de 10 g/L. Puis, l'échantillon est soumis à une étape de sonication au moyen d'ultrasons pendant 4 heures à température ambiante et à pression atmosphérique. On récupère ensuite la fraction soluble par centrifugation à 18 500 g pendant 20 mn à température ambiante puis l'on évapore la solution recueillie sous vide à température ambiante jusqu'à ce que la masse de l'échantillon soit constante.

L'échantillon est analysé par chromatographie d'exclusion stérique. La mesure du pic correspondant à la γ -cyclodextrine libre permet d'estimer la quantité de γ -cyclodextrines libres résiduelles dans l'échantillon.

Le tableau 3 ci-dessous rassemble les données de l'échantillon F comparatif qui n'a pas été traité par la méthode ci-dessus et qui correspond au produit de départ (non-purifié) et de l'échantillon G qui illustre la méthode selon l'invention et qui a été traité avec la méthode décrite ci-dessus.

Tableau 3

	F	G
Taux de cyclodextrines libres (%)	28	7,8

La méthode de purification selon l'invention permet donc de purifier simplement et efficacement un polyrotaxane à base de cyclodextrines.

Exemple 4: Purification d'un polyrotaxane à base de poly(oxyde d'éthylène) et d' α -cyclodextrine modifiée

5 On a synthétisé un polyrotaxane à base d'un poly(oxyde d'éthylène) (masse moyenne en nombre = 58 800 g/mol) et d' α -cyclodextrines non-modifiées caractérisé en ce que le taux de recouvrement de la chaîne polymère en α -cyclodextrines est de 16 %. Il reste donc 84 % d' α -cyclodextrines non modifiées libres dans
10 l'échantillon (échantillon D). Les groupes volumineux en bout des chaînes sont ici des dérivés de pyrène. Cet échantillon est soumis à la méthode de purification selon l'exemple 2 ci-dessus. On obtient ainsi un échantillon présentant un taux de cyclodextrines libres de 16 % (échantillon E).

15 On prépare un mélange constitué de 7 mg d'échantillon E et de 28 mg d' α -cyclodextrines totalement silylées. Ce mélange est soumis à un traitement thermique à une température de 200°C et pendant une durée de 20 mn et à pression atmosphérique. L'échantillon est ensuite mis en solution dans du DMF à une teneur de 17,5 g/L. Puis,
20 l'échantillon est soumis à une étape de sonication au moyen d'ultrasons pendant 1 heure à température ambiante et à pression atmosphérique. On récupère ensuite la fraction soluble par centrifugation à 18 500 g pendant 20 mn à température ambiante puis l'on évapore la solution recueillie sous vide à température ambiante
25 jusqu'à ce que la masse de l'échantillon soit constante.

L'échantillon est analysé par chromatographie d'exclusion stérique. La mesure du pic correspondant à l' α -cyclodextrine libre permet d'estimer la quantité d' α -cyclodextrines libres résiduelles dans l'échantillon.

30 Le tableau 4 ci-dessous rassemble les données de l'échantillon H comparatif qui n'a pas été traité par la méthode ci-dessus et qui correspond au polyrotaxane purifié de l'exemple 2 en mélange avec la cyclodextrine totalement silylée libre et de

l'échantillon I qui illustre la méthode selon l'invention et qui a été traité avec la méthode décrite ci-dessus.

Tableau 4

5

	H	I
Taux de cyclodextrines libres (%)	83	9

La méthode de purification selon l'invention permet donc de purifier simplement et efficacement un polyrotaxane à base de cyclodextrines en particulier lorsqu'elles sont silylées.

10

REVENDICATIONS

1. Méthode de purification d'un polyrotaxane à base de cyclodextrines comprenant à titre d'impuretés des cyclodextrines libres, qui comprend les étapes suivantes :

5 a) traitement thermique à une température allant de 70 à 300°C du polyrotaxane à base de cyclodextrines comprenant à titre d'impuretés des cyclodextrines libres, puis

b) mise en solution du produit obtenu à l'étape a) dans un solvant dans lequel le polyrotaxane à base de cyclodextrines
10 comprenant à titre d'impuretés des cyclodextrines libres est soluble avant le traitement thermique, puis

c) élimination des constituants insolubles de la solution obtenue à l'étape b).

2. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le
15 polyrotaxane présente une chaîne polymère, cette chaîne polymère étant choisie parmi les alcools polyvinyliques, les acides poly(méth)acryliques, les polymères à base de cellulose telles que la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxypropylcellulose, les polyacrylamides, les poly(oxydes
20 d'éthylène), les poly(oxydes de propylène), les polymères à base de poly(vinyle acétate), les poly(vinyl méthyl éthers), les polyamines, les poly(éthylène imines), la caséine, la gélatine, l'amidon, les polymères à base de poly(oléfine) tels que le polyéthylène, le polypropylène et les copolymères d'éthylène et de propylène, les polymères polyesters,
25 les polymères de poly(chlorure de vinyle), les polymères à base de polystyrène, les polymères acryliques telles que le poly(méthacrylate de méthyle) et ses copolymères, les polymères polycarbonates, les polyuréthanes, les poly(isobutylènes), les polytétrahydrofurannes, les polyanilines, les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène
30 (polymères ABS), les polyamides tels que le Nylon, les polyimides, les polymères diéniques tels que le polyisoprène (PI) et le polybutadiène (PB), les polysiloxanes tels que le polydiméthysiloxane (PDMS), les polysulfones, les polyimines, les poly(anhydrides acétiques), les

polyurés, les polysulfides, les polyphosphazènes, les poly(cétones), les polyphénylènes, les polyhalooléfines, et les copolymères et/ou les mélanges de ces polymères, de préférence la chaîne polymère est choisie parmi les poly(oxydes d'éthylène), les poly(oxydes de propylène), les copolymères de poly(oxydes d'éthylène), les copolymères de poly(oxydes de propylène), les poly(isobutylènes), le polydiméthylsiloxane (PDMS), les polymères diéniques tels que le polyisoprène (PI), le polybutadiène (PB), les copolymères de styrène-butadiène (SBR), les copolymères de styrène-isoprène (SIR), et les copolymères éthylène-propylène-monomère diène (EPDM), les polymères à base de poly(oléfine) tels que les copolymères butène-éthylène (EBR), et les mélanges de ces polymères, et de manière plus préférentielle la chaîne polymère est choisie parmi les poly(oxydes d'éthylène), les poly(isobutylènes), et les mélanges de ces polymères.

3. Méthode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les cyclodextrines sont choisies parmi les cyclodextrines avec des groupements hydroxyle non-modifiés, les cyclodextrines avec des groupements hydroxyle partiellement ou totalement silylés et les cyclodextrines avec des groupements hydroxyle partiellement substitués au moyen de groupements autres que les silyles.

4. Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les cyclodextrines sont choisies parmi les α -cyclodextrines, les β -cyclodextrines, les γ -cyclodextrines, les δ -cyclodextrines, et les ε -cyclodextrines, et de préférence les cyclodextrines sont choisies parmi les α -cyclodextrines et les γ -cyclodextrines.

5. Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'étape de traitement thermique a) est effectuée à une température allant de 100°C à 250°C.

6. Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'étape de traitement thermique a) est effectuée à une température allant de 140°C à 250°C.

7. Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le solvant de l'étape de mise en

solution b) est choisi parmi l'eau, l'éthanol, le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), et un mélange de ces solvants.

5 8. Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la concentration du produit obtenu à l'étape de traitement thermique a) dans le solvant de l'étape de mise en solution b) va de 0,1 g/L à 150 g/L, et de préférence va de 0,1 g/L à 20 g/L.

10 9. Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre, entre l'étape b) et l'étape c), une étape de sonication, de préférence au moyen d'ultrasons, de la solution obtenue à l'étape b).

10. Méthode selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'étape de sonication a une durée allant de 1 mn à 24 h, de préférence de 15 mn à 24 h.

15 11. Méthode selon la revendication 9 ou 10, caractérisée en que l'étape de sonication est réalisée à température ambiante.

20 12. Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'étape d'élimination c) est réalisée par centrifugation ou par filtration, et de préférence est réalisée par centrifugation.

13. Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'étape d'élimination c) est réalisée à température ambiante.

25 14. Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'étape d'élimination c) a une durée allant de 1 mn à plusieurs heures, de préférence de 10 mn à 1 heure.

30 15. Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'étape d'élimination est réalisée par centrifugation, avec une force centrifuge relative (RCF) comprise entre 100 g et 300 000 g, de préférence entre 1000 g et 30 000 g.

16. Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une étape de

séchage de la solution obtenue à l'étape d'élimination c), de préférence sous pression réduite.

- 5 17. Méthode selon la revendication 16, caractérisée en ce que l'étape de séchage se déroule sous pression réduite et est réalisée à une température allant de 0°C à 70°C, de préférence de 0°C à 50°C, et plus préférentiellement est réalisée à température ambiante.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/082279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08B37/16 C08B37/00 C08L5/16
 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)

C08B 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, BIOSIS, CHEM ABS Data, COMPENDEX, EMBASE, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 653 480 A1 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS [JP]; ADVANCED SOFTMATERIALS INC [JP]) 23 October 2013 (2013-10-23) the whole document en particulier : abrégé ; [0005]-[0048] ; revendications 1-8 ; exemples -----	1-17
X	JP 2003 089724 A (JAPAN SCIENCE & TECH CORP) 28 March 2003 (2003-03-28) the whole document en particulier : abrégé ; revendications 1-4; figures 1-12 ; exemples -----	1-17
A	CN 101 613 421 A (UNIV NANKAI) 30 December 2009 (2009-12-30) the whole document ----- -/-	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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 combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 April 2017

Date of mailing of the international search report

03/05/2017

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

Ferreira, Roger

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/082279

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/188605 A1 (MENICON CO LTD [JP]; UNIV D EVRY VAL D ESSONNE [FR]) 27 November 2014 (2014-11-27) the whole document -----	1-17
A	CN 101 775 146 A (UNIV ZHEJIANG) 14 July 2010 (2010-07-14) the whole document -----	1-17
A	JP 2006 316089 A (JSR CORP) 24 November 2006 (2006-11-24) the whole document -----	1-17
A	WO 2014/182804 A1 (PURDUE RESEARCH FOUNDATION [US]; THOMPSON DAVID H [US]; KULKARNI ADITY) 13 November 2014 (2014-11-13) the whole document -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/082279

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2653480	A1	23-10-2013	CA 2821879 A1 21-06-2012
			CN 103261234 A 21-08-2013
			EP 2653480 A1 23-10-2013
			ES 2596170 T3 05-01-2017
			KR 20140011313 A 28-01-2014
			US 2013331562 A1 12-12-2013
			WO 2012081432 A1 21-06-2012
JP 2003089724	A	28-03-2003	NONE
CN 101613421	A	30-12-2009	NONE
WO 2014188605	A1	27-11-2014	NONE
CN 101775146	A	14-07-2010	NONE
JP 2006316089	A	24-11-2006	NONE
WO 2014182804	A1	13-11-2014	CA 2911906 A1 13-11-2014
			EP 2994755 A1 16-03-2016
			US 2016083485 A1 24-03-2016
			WO 2014182804 A1 13-11-2014

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/082279

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08B37/16 C08B37/00 C08L5/16 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) C08B 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, BIOSIS, CHEM ABS Data, COMPENDEX, EMBASE, WPI 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	EP 2 653 480 A1 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS [JP]; ADVANCED SOFTMATERIALS INC [JP]) 23 octobre 2013 (2013-10-23) le document en entier en particulier : abrégé ; [0005]-[0048] ; revendications 1-8 ; exemples -----	1-17
X	JP 2003 089724 A (JAPAN SCIENCE & TECH CORP) 28 mars 2003 (2003-03-28) le document en entier en particulier : abrégé ; revendications 1-4; figures 1-12 ; exemples -----	1-17
A	CN 101 613 421 A (UNIV NANKAI) 30 décembre 2009 (2009-12-30) le document en entier ----- -/-	1-17
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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 21 avril 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 03/05/2017
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 Ferreira, Roger

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2014/188605 A1 (MENICON CO LTD [JP]; UNIV D EVRY VAL D ESSONNE [FR]) 27 novembre 2014 (2014-11-27) le document en entier -----	1-17
A	CN 101 775 146 A (UNIV ZHEJIANG) 14 juillet 2010 (2010-07-14) le document en entier -----	1-17
A	JP 2006 316089 A (JSR CORP) 24 novembre 2006 (2006-11-24) le document en entier -----	1-17
A	WO 2014/182804 A1 (PURDUE RESEARCH FOUNDATION [US]; THOMPSON DAVID H [US]; KULKARNI ADITY) 13 novembre 2014 (2014-11-13) le document en entier -----	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/082279

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2653480	A1	23-10-2013	CA 2821879 A1	21-06-2012
			CN 103261234 A	21-08-2013
			EP 2653480 A1	23-10-2013
			ES 2596170 T3	05-01-2017
			KR 20140011313 A	28-01-2014
			US 2013331562 A1	12-12-2013
			WO 2012081432 A1	21-06-2012

JP 2003089724	A	28-03-2003	AUCUN	

CN 101613421	A	30-12-2009	AUCUN	

WO 2014188605	A1	27-11-2014	AUCUN	

CN 101775146	A	14-07-2010	AUCUN	

JP 2006316089	A	24-11-2006	AUCUN	

WO 2014182804	A1	13-11-2014	CA 2911906 A1	13-11-2014
			EP 2994755 A1	16-03-2016
			US 2016083485 A1	24-03-2016
			WO 2014182804 A1	13-11-2014
