

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 06.06.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 11.12.92 Bulletin 92/50.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *PROLABO — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *Sébille Bernard, Deratani André et Vidil
Christine.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : *Rhône-Poulenc Chimie Seugnet Jean-
Louis.*

⑤4 Latex comportant des motifs cyclodextrines adsorbés à la surface de ses particules.

⑤7 La présente invention concerne un latex contenant
des motifs cyclodextrine caractérisé en ce qu'à la surface
de ces particules est adsorbé au moins un polymère hydro-
soluble portant au moins un motif cyclodextrine en dériva-
tion.

La présente invention se rapporte également à un pro-
cédé de préparation dudit latex, à un film d'un latex selon
l'invention, et aux applications et utilisations de ce latex ou
film de latex.

FR 2 677 366 - A1



LATEX COMPORTANT DES MOTIFS CYCLODEXTRINE ADSORBES
A LA SURFACE DE SES PARTICULES

5

La présente invention se rapporte à un latex comportant à la surface de ces particules des motifs cyclodextrine.

10 Les cyclodextrines sont constituées d'au moins 6 motifs D-gluco-pyranose enchaînés en α - (1,4) et parmi les plus courantes on peut citer l' α -cyclodextrine ou cyclohexaamylose, la β -cyclodextrine ou cycloheptaamylose et la γ -cyclodextrine ou cyclooctaamylose.

15 De part leur structure tronconique dont la surface externe est hydrophile et la surface interne relativement hydrophobe, elles sont solubles dans l'eau et forment des complexes d'inclusion avec une grande variété de molécules organiques à la fois à l'état cristallin et en solution aqueuse.

Les cyclodextrines sont donc utiles pour séparer, solubiliser et/ou stabiliser des produits organiques.

20 Leurs propriétés ont été mises à profit dans de nombreuses applications et dans des domaines aussi variés que la catalyse (synthèse régio et énantiosélective), les techniques séparatives et la modification de caractéristiques physicochimiques de substances actives (protection des arômes, encapsulation de principes actifs). Elles sont
25 notamment employées en biochimie, en pharmacie, en cosmétique, dans l'industrie alimentaire, en chromatographie et en agrochimie.

Afin de valoriser leur emploi, il a été envisagé de les immobiliser par adsorption à la surface de particules de latex. Les particules de latex ainsi transformées, deviennent tout particulièrement appropriées
30 à des utilisations de type réservoir pour une libération contrôlée de principe actif ou encore de pièges pour des substances actives.

Un tel latex, doté des caractéristiques physicochimiques des complexes d'inclusion possède en outre les avantages suivants :
Ses particules en présentant une surface spécifique d'autant plus élevée
35 que leur taille est petite permettent un rendement de séparation élevée. Enfin, il est facile d'isoler ce latex soit par centrifugation ou champ magnétique dans le cas de latex magnétisables.

Plus précisément, la présente invention se rapporte à un latex contenant des motifs cyclodextrine caractérisé en ce qu'à la surface de ses particules est adsorbé au moins un polymère hydrosoluble portant au moins un motif cyclodextrine en dérivation.

5 L'immobilisation de sites cyclodextrine sur des particules de latex par la voie préconisée selon l'invention c'est-à-dire via le greffage de ces molécules de cyclodextrine sur un polymère hydrosoluble puis l'adsorption dudit polymère greffé sur un latex a pour principal avantage de conduire à des latex possédant de forte capacité en sites
10 cyclodextrine fixés. Selon l'invention sa capacité n'est pas limitée par l'encombrement stérique des motifs à la surface du latex.

C'est ainsi que les latex, objets de la présente invention, comportent de 1 à 1000 $\mu\text{moles/g}$ et de préférence de 10 à 250 $\mu\text{moles/g}$ de sites cyclodextrine.

15 Par le mot latex on entend désigner des dispersions aqueuses de particules de polymère.

Les polymères susceptibles de constituer les particules dérivent de monomères non miscibles à l'eau (c'est-à-dire de solubilité dans l'eau inférieure à 5 % en poids).

20 Parmi ces monomères on peut citer :

- les monomères vinylaromatiques (styrène, vinyltoluène...)
- les alkyester d'acides α - β insaturés (acrylates et méthacrylates d'alkyles)
- les esters d'acides carboxyliques insaturés (acétate de vinyle ...)
- 25 - le chlorure de vinyle ; le chlorure de vinylidène
- les diènes (butadiène...)
- ceux présentant des fonctions nitriles (acrylonitrile...)

La composition monomère dont dérive ledit polymère contient en outre jusqu'à 10 % de son poids (de préférence jusqu'à 4 % de son poids)
30 d'au moins un monomère portant des groupes ionogènes ou réactifs tels que :

- SO_3H , - OSO_3H , - NR_3 , - COOH , - OH , - NH_2 , - NR_2 , - $\text{CH}=\text{CH}_2$, - $\emptyset$ - CH_2Cl ,

- CONH_2 , - SH , -  N, - COOR , - $\text{PO}(\text{OR})_2$, - NH-NH_2 , - NH-NH-CO-NH_2 , - SO_4H ,

35 R y représentant un radical alkyle en C_1 - C_4 , de préférence en C_1 - C_2 .

A titre d'exemple on peut citer :

- le vinylbenzène sulfonate, les sulfoalkylesters d'acides insaturés (2-sulfoéthylméthacrylate ...)
- les acides carboxyliques insaturés (acide acrylique, méthacrylique, maléïque, itaconique...)
- les hydroxyalkylacrylates ou méthacrylates (acrylate d'hydroxy-éthyle, hydroxypropyle...)
- les aminoalkylesters d'acides insaturés (2-aminoéthylméthacrylate...)
- l'acrylamide
- le chlorure de vinylbenzyle
- le méthacrylate de glycidyle.

Les particules à base de ces polymères présentent un diamètre de l'ordre de 0,01 à 20 microns et de préférence de l'ordre de 0,1 à 3 microns.

Par polymères hydrosolubles adsorbés à la surface des particules du latex on entend désigner un polymère qui comporte des groupes ayant une affinité pour l'eau.

Selon l'invention, les polymères hydrosolubles utilisés peuvent être choisis en particulier parmi des polymères comportant des fonctions amine qui sont indifféremment des amines primaires, secondaires, et/ou tertiaires. Les polymères hydrophiles comportant des fonctions amines peuvent être choisis par exemple parmi les polyvinylimidazole, polyvinylamine, polyallylamine, polyéthylèneimine, polyaminoalkylacrylamide, et polyaminoalkylméthacrylamide, alkyle ou allyle y représentant de préférence un groupement en C₂ à C₁₈.

Il peut s'agir d'un polymère obtenu par réaction d'un polyacrylamide ou polyméthacrylamide avec une polyéthylèneamine de type tétraéthylène pentamine ou triéthylènetétramine, ou avec la diéthanolamine. Bien entendu, il est à la portée de tout homme de l'art de compléter cette liste de polymères azotés.

De préférence, le polyvinylimidazole est utilisé selon l'invention. Le poids moléculaire du polymère hydrosoluble choisi peut varier dans un domaine important mais il est généralement compris entre environ 5 000 et 400 000 environ, et varie de préférence entre environ 10 000 et 60 000 environ.

Ce polymère adsorbé peut comprendre jusqu'à environ 0,9 g/g de motifs cyclodextrine greffés mais de manière préférée en contient de 0,15 à 0.70 g/g.

A titre indicatif, une teneur en poids de β -cyclodextrine comprise entre 0,3 et 0,46 g/g de polymère vinylimidazole correspond à une fréquence de répétition du motif portant une cage β -cyclodextrine variant de 1 à 30 à 1 sur 15 motifs imidazoles non modifiés.

5 Les cyclodextrines greffées sur le polymère sont de préférence des cyclodextrines dérivées de la β -cyclodextrine.

L'incorporation de ces sites cyclodextrine sur le polymère linéaire est réalisée par greffage covalent d'au moins un dérivé de cyclodextrine sur un polymère préexistant et en particulier en faisant réagir des
10 cyclodextrines monofonctionnalisées par un groupement électrophile sur un polymère porteur de groupements nucléophiles. La réaction de ces dérivés monofonctionnalisés de cyclodextrine sur un polymère hydrosoluble pré-existant conduit à l'obtention d'une chaîne macromoléculaire portant donc des motifs cyclodextrine en dérivation.

15 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les particules de latex sont en outre magnétisables.

Lesdites particules magnétisables contiennent de 0,5 à 60 % en poids d'une charge magnétique dont la taille est inférieure à 1 μ m. Cette charge magnétique est bien entendu suffisamment fine pour pouvoir
20 être introduite dans les particules de polymère.

Cette charge magnétique peut être constituée par exemple par :

- des métaux tels que fer, fer-silicium, nickel, cobalt ou leurs alliages avec du molybdène, du chrome, du manganèse, de l'aluminium, du titane ;
- 25 - des oxydes de fer purs, en combinaison ou en mélange avec d'autres oxydes métalliques comme les oxydes de cobalt, manganèse, zinc, baryum, terres rares ou
- du dioxyde de chrome.

La présente invention concerne également un procédé de préparation
30 de ces latex porteurs de motifs cyclodextrine.

Le procédé mis en oeuvre conformément à l'invention se caractérise en ce qu'il comprend :

- A - le greffage d'au moins une molécule de cyclodextrine fonctionnalisée sur au moins un polymère hydrosoluble, et
35 éventuellement la purification du polymère greffé obtenu,
- B - l'adsorption d'au moins un polymère hydrosoluble transformé selon l'étape A sur un latex et,
- C - la récupération du latex ainsi obtenu.

Par molécules de cyclodextrine fonctionnalisées on entend désigner des molécules de cyclodextrine comportant au moins un groupement électrophile susceptible de réagir avec les groupements nucléophiles du polymère.

5 Ce groupement électrophile peut être un sulfonate de type tosylate, brosylate, nosylate, mésylate, triflate, nonaflate ou trésylate. Il est clair que cette liste n'est nullement exhaustive et qu'il est à la portée de tout homme de l'art de la compléter.

10 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la molécule de cyclodextrine fonctionnalisée utilisée est obtenue au préalable par activation de la cyclodextrine avec l'épichlorhydrine.

Dans ce cas, la cyclodextrine est mise en suspension dans une solution aqueuse de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ et chauffée à environ 80°C sous agitation vigoureuse.

15 10 équivalents d'épichlorhydrine sont ensuite ajoutés progressivement à la suspension et le mélange ainsi obtenu laissé sous agitation pendant environ 1 heure. La cyclodextrine monofonctionnalisée est récupérée par précipitation à l'acétone et isolée par chromatographie.

20 De préférence, le dérivé cyclodextrine fonctionnalisée sera utilisé sous sa forme purifiée avec le polymère.

25 Le greffage des molécules de β -cyclodextrines fonctionnalisées sur le polymère choisi est réalisé à température ambiante ou de reflux dans un solvant polaire de type eau, diméthylsulfoxyde, diméthylformamide et monoglyme apte à dissoudre les cyclodextrines utilisées. L'eau est de préférence employée.

La réaction ne nécessite pas de précautions particulières au niveau de l'atmosphère et peut par conséquent être réalisée indifféremment à l'air ou sous atmosphère inerte.

30 Le polymère est introduit dans le milieu réactionnel en quantité telle que sa concentration soit au maximum celle de sa solubilité.

Les concentrations en polymère et en cyclodextrines sont bien entendu ajustées en fonction de la teneur en greffage recherchée.

35 Le milieu de réaction est laissé sous agitation à température ambiante pendant au moins 10 minutes et de préférence pendant 1 à 72 heures. Toutefois, la réaction est achevée dans la majorité des cas après 24 heures. Il est possible d'accélérer la réaction par chauffage au reflux du milieu réactionnel.

Le greffage d'un motif cyclodextrine conduit à la réaction d'alkylation d'un atome d'azote et plus généralement d'une amine du polymère hydrosoluble.

5 A la fin de la réaction le polymère est isolé par des méthodes classiques, l'ultrafiltration par exemple. Le polymère isolé de la réaction et débarrassé de toute trace de cyclodextrine résiduelle, est dosé pour sa teneur en motifs cyclodextrine.

Pour ce dosage on utilise en particulier la phénolphtaléine qui a la faculté de se complexer à la cyclodextrine.

10 Les rendements de ces réactions de greffage évoluent en moyenne entre 75 à 90 %.

Dans une seconde étape ces polymères greffés sont adsorbés sur un latex.

15 Cette étape est réalisée par mise en suspension du latex considéré dans un solvant polaire et de préférence dans de l'eau de manière à en obtenir une suspension.

Cette suspension a une concentration comprise entre environ 0,1 à 500 g/l et de préférence entre environ 1 à 100 g/l.

20 Une solution de polymère hydrosoluble à motifs cyclodextrine est mélangée à une suspension de latex dans un solvant polaire et l'ensemble est agité pendant au moins 30 minutes et en particulier pendant 2 à 12 heures. La température utilisée n'est pas critique.

Le pH peut être compris entre 2 et 12 et de préférence entre 6 et 10.

25 L'adsorption du polymère est en fait facile à mettre en oeuvre puisqu'un simple contact de quelques heures avec les particules de latex suffit.

Le produit isolé par centrifugation, est caractérisé par sa teneur en motifs cyclodextrine et éventuellement purifié.

30 La valeur du pH du milieu réactionnel a une incidence sur le rendement de la réaction. Des pH alcalins favorisent l'adsorption des polymères à la surface des particules mais également provoquent dans certains cas la formation d'aggrégats.

35 La valeur du pH de la réaction est par conséquent à ajuster de manière à obtenir l'adsorption souhaitée et à prévenir la formation de ce type d'aggrégats.

Les latex transformés, obtenus selon la présente invention sont des produits stables dans le temps et par conséquent adaptés à un stockage prolongé.

Leur principal avantage est leur forte capacité en sites cyclodextrine fixés. Cette capacité n'est pas limitée par l'encombrement stérique des motifs cyclodextrine à la surface du latex et les cages de cyclodextrines présentent une bonne accessibilité lorsque les polymères adsorbés sur les particules du latex, sont déployés dans une solution aqueuse.

Le latex, objet de la présente invention, peut bien entendu être déshydraté de manière à en obtenir un film qui constitue également un des objets de la présente invention.

Des particules sont plus particulièrement adaptées à la séparation de substances à haute valeur ajoutée. C'est ainsi que les cyclodextrines peuvent être fixées sur un latex magnétique de façon à faciliter la récupération d'une substance active comme par exemple des corps gras dans l'industrie alimentaire. L'utilisation de latex en outre magnétisable optimise cette séparation.

L'utilisation d'un latex filmogène est quant à elle plus appropriée pour une encapsulation de composés de type arôme, colorant, insecticide dont on veut par exemple prévenir la dégradation dans le cadre du pelliculage des semences, ou composés dont on souhaite empêcher la migration au sein de polymères, par exemples anti-UV ou anti-oxydants dans les plastiques. Les latex selon l'invention peuvent également être utilisés avec des colorants photochromes du type fluorochromes qui sont encapsulés dans les cyclodextrines adsorbées. De tels produits intéressent en particulier l'industrie électrooptique.

En conclusion, les latex selon la présente invention sont de manière générale tout particulièrement intéressants pour les domaines suivants :

- la catalyse : il est possible de préparer des dérivés de cyclodextrine possédant une activité catalytique. La cavité cyclodextrine permet la pénétration de la partie hydrophobe d'une molécule et la proximité du site catalytique fixé sur la paroi accélère la réaction.

- les milieux de culture où par exemple le sérum ou l'albumine sérum est remplacé par des lipides inclus dans des cyclodextrines.

- les techniques séparatives : les latex selon l'invention sont alors utilisés comme phase stationnaire en chromatographie ou pour la séparation de substances actives et

- l'agrochimie et la cosmétique pour la conception de formule retard.

5 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture des exemples et figures fournis ci-après à titre non limitatif de la portée de l'invention.

La figure 1 représente l'isotherme d'adsorption à pH 9,7 d'un échantillon PVI - β CD (masse moléculaire de départ 66.000) sur des particules de latex de polystyrène de diamètre 0,24 μ m.

10 La figure 2 représente l'influence du pH sur la quantité maximale de PVI - β CD (masse moléculaire 66.000).

Exemple 1 :

Fonctionnalisation de la β - CD

15 20 g de β -CD ($1,76 \cdot 10^{-2}$ mol) sont suspendus dans 20 ml d'une solution aqueuse de Zn (BF₄)₂ à 8 %. Le mélange est porté à 80°C sous agitation vigoureuse. On ajoute alors goutte à goutte $1,76 \cdot 10^{-1}$ mol. d'épichlorhydrine en maintenant la température à 80°C. L'addition dure environ 30 minutes. Le mélange est ensuite laissé à réagir pendant 1 h.

20 Le mélange réactionnel est précipité dans 500 ml d'acétone. Le précipité obtenu est repris dans l'eau et l'opération répétée deux fois. Le produit séché sous vide à 70°C, possède un nombre moyen d'unité glucose, n.s. de 0,56.

25 Isolement du dérivé monochloré

La séparation du dérivé monochloré est effectuée sur une colonne HPLC préparative de phase inverse en C₈. L'élution est réalisée avec un mélange eau/méthanol 70/30. L'analyse élémentaire est conforme à la structure du produit (% Cl pour C₄₅H₇₄ClO₃₆ : 2,89 ; trouvé : 2,77).

30

Exemple 2 :

Greffage de la β -CD fonctionnalisée

35 Des rapports variables de PVI et de β -CD monochlorée sont utilisés pour obtenir des polymères PVI-CD à taux variables en motifs cyclodextrine. Une solution à 5 % dans de l'eau distillée est portée à reflux, sous atmosphère d'azote, pendant 8 heures et sous agitation magnétique. La purification du polymère se fait par ultrafiltration sur membrane de cellulose régénérée ayant un seuil de coupure de 20.000.

Lorsque le filtrat ne contient plus que des traces de β -CD (détection par décoloration d'une solution de phénolphtaléine), le rétentat est concentré et lyophilisé.

5 La détermination de la teneur en β -CD se fait par dosage argentimétrique des ions chlorure, par RMN du proton et par mesure du pouvoir rotatoire du polymère. Les résultats sont présentés dans le tableau 1 ci-après.

10

15

20

25

30

35

TABLEAU 1

ECHANTILLON	Mσ de départ	β-CD Cl : PVI	Rdt (%)	Polymère Teneur en poids D.s % β CD
1	66.000	1 : 111	87	9 1 : 132
2	66.000	1 : 26	88	23 1 : 44
3	66.000	1 : 6	74	69 1 : 6
4	7.300	1 : 7.5	54	70 1 : 6

Exemple 3 :

5

Adsorption sur latex

A 1,5 ml d'une solution de PVI-CD à 0,5 % ajustée préalablement à pH 6, est ajouté 1 ml d'une suspension de latex de polystyrène à 2 % au même pH. Après centrifugation et filtration sur une membrane d'acétate de cellulose de diamètre de pores de 0,1 μ , la quantité de polymère résiduel contenu dans le surnageant est dosée par polarimétrie. La quantité de polymère adsorbée est évaluée à 2 mg.

10

Exemple 4 :

15

Préparation d'un film de latex fonctionnalisé par β -CD.

A partir de 100 ml de latex filmogène (porté au préalable au pH désiré), on étale le latex sur une plaque de PVC plane et horizontale au moyen d'un tire film de calibre choisi (généralement environ 0,6 - 0,8 mm).

20

Après 30 mn d'évaporation de l'eau à température ambiante, le film sur son support est placé 4 heures dans une étuve à 50°C. Un départ total de l'eau est assuré en plaçant le film dans un dessiccateur.

25

Pour la réalisation d'un film de très bonne qualité et homogénéité, il peut être nécessaire de débuller et d'augmenter l'extrait sec du latex en le plaçant sous vide primaire pendant 12 heures.

Exemple 5 :

30

Adsorption d'un polymère PVI- β CD sur des particules d'un latex à pH 9,7.

L'isotherme obtenue lors de l'adsorption à pH 9,7 d'un polymère PVI- β CD contenant environ 70 % en poids de cyclodextrine (échantillon 1 masse moléculaire de départ 66.000), sur des particules d'un latex de polystyrène non fonctionnalisé, monodispersé, de diamètre égal à 0,24 μ , et de surface spécifique 2,5 m²/g est représentée en figure 1.

35

La quantité maximum de polymère adsorbé (plateau) est environ de 6 mg/m² soit 85 μ moles de cavité cyclodextrine/g de latex.

Une mesure de la capacité de complexation de cavités avec un colorant (le méthyl orange) donne une valeur d'environ 44 μ moles/g.

Exemple 6 :

5 Etude de l'adsorption d'un polymère PVI-CD en fonction du pH

Il a été étudiée la variation de la quantité de polymère échantillon 1 adsorbée au plateau de l'isotherme en fonction du pH auquel l'adsorption a été réalisée. Les résultats sont illustrés en figure 2.

10 On observe une augmentation très importante avec le pH des quantités adsorbées. Pour un pH de 6 l'adsorption est de l'ordre de 2 mg/m^2 contre 10 mg/m^2 pour un pH de 10.

15

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

- 5 1 - Latex contenant des motifs cyclodextrine caractérisé en ce qu'à la surface de ces particules est adsorbé au moins un polymère hydrosoluble portant au moins un motif cyclodextrine en dérivation.
- 10 2 - Latex selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comporte environ de 1 à 1000 μ moles/g de sites cyclodextrine.
- 15 3 - Latex selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce qu'il comporte de préférence de 10 à 250 μ moles/g de sites cyclodextrine.
- 20 4 - Latex selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le polymère hydrosoluble comporte des fonctions amines.
- 25 5 - Latex selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le polymère hydrosoluble a un poids moléculaire compris entre 5 000 et 400 000 et de préférence entre 10 000 et 60 000.
- 30 6 - Latex selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le polymère est choisi parmi les polyvinylimidazole, polyvinylamine, polyallylamine, polyéthylèneimine, polyaminoalkylacrylamide, et polyaminoalkylméthacrylamide, alkyle et allyle y représentant de préférence un groupement en C₂ à C₁₈.
- 35 7 - Latex selon la revendication 6 caractérisé en ce qu'il s'agit du polyvinylimidazole.
- 8 - Latex selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le polymère hydrosoluble comprend environ jusqu'à 0,9 g/g et de préférence entre 0,15 à 0,70 g/g de motifs cyclodextrine greffés.
- 9 - Latex selon l'une quelconque des revendications de 1 à 8 caractérisé en ce que les cyclodextrines greffées sur le polymère dérivent de la β -cyclodextrine.

- 10 - Latex selon l'une quelconque des revendications de 1 à 9 caractérisé en ce que ses particules ont une dimension comprise entre 0,1 et 20 microns et de préférence entre environ 0,01 à 3 microns.
- 5 11 - Latex selon l'une quelconque des revendications de 1 à 10 caractérisé en ce que ses particules sont en outre des particules magnétisables.
- 10 12 - Procédé de préparation d'un latex selon l'une quelconque des revendications de 1 à 11 caractérisé en ce qu'il comprend :
- A - le greffage d'au moins une molécule de cyclodextrine fonctionnalisée sur au moins un polymère hydrosoluble, et éventuellement la purification du polymère greffé obtenu,
- 15 B - l'adsorption d'au moins un polymère hydrosoluble transformé selon l'étape A sur un latex et,
- C - la récupération du latex ainsi obtenu.
- 20 13 - Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que la cyclodextrine fonctionnalisée est une cyclodextrine comportant au moins un groupement électrophile.
- 25 14 - Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que le groupement électrophile est de préférence un sulfonate de type tosylate, brosylate, nosylate, mésylate, triflate, nonaflate ou trésylate.
- 30 15 - Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que la cyclodextrine fonctionnalisée mise en oeuvre est une cyclodextrine obtenue par fonctionnalisation d'une molécule de β -cyclodextrine avec une molécule d'épichlorhydrine.
- 35 16 - Procédé selon l'une des revendications 11 à 15 caractérisé en ce que le greffage des cyclodextrines fonctionnalisées sur le polymère est réalisé sous agitation pendant au moins 10 minutes à la température ambiante ou de reflux dans un solvant polaire.

17 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que le solvant est de préférence l'eau.

5 18 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 17 caractérisé en ce que l'adsorption du polymère à motifs cyclodextrine sur un latex comprend le mélange d'une solution d'un polymère hydrosoluble à motifs cyclodextrine à une suspension d'un latex dans un solvant polaire, l'agitation de ce mélange pendant au moins 30 minutes, et la récupération d'un latex selon l'une des revendications 1 à 10 et éventuellement sa
10 purification.

19 - Procédé selon la revendication 18 caractérisé en ce que la suspension de latex a une concentration comprise entre environ 0,1 à 500 g/g et de préférence entre environ 1 à 100 g/l.

15

20 - Procédé selon la revendication 18 ou 19 caractérisé en ce que l'adsorption des polymères à la surface d'un latex est effectuée à un pH choisi de manière à éviter la formation d'aggrégats.

20 21 - Procédé selon la revendication 20 caractérisé en ce que le pH est compris entre 2 et 12 et de préférence entre environ 6 et 10.

22 - Film de latex obtenu par déshydratation d'un latex selon l'une des revendications 1 à 11.

25

23 - Application d'un latex selon l'une des revendications 1 à 11 ou d'un film de latex selon la revendication 22 à la séparation de substances actives.

30 24 - Application d'un latex selon l'une des revendications 1 à 11 ou d'un film de latex selon la revendication 22 à l'encapsulation de composés.

25 - Application d'un film de latex selon la revendication 22 caractérisé en ce que le composé encapsulé est un arôme, un colorant, un insecticide,
35 un médicament, un composé anti-UV ou anti-oxydant.

26 - Application d'un film de latex selon la revendication 22 caractérisé en ce que le composé encapsulé est un colorant photochrome et de préférence un colorant fluorochrome.

5 27 - Utilisation d'un latex selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou d'un film selon la revendication 22 en pharmacie, cosmétique, biochimie, catalyse, et/ou agrochimie.

10

15

20

25

30

35

FIGURE 1

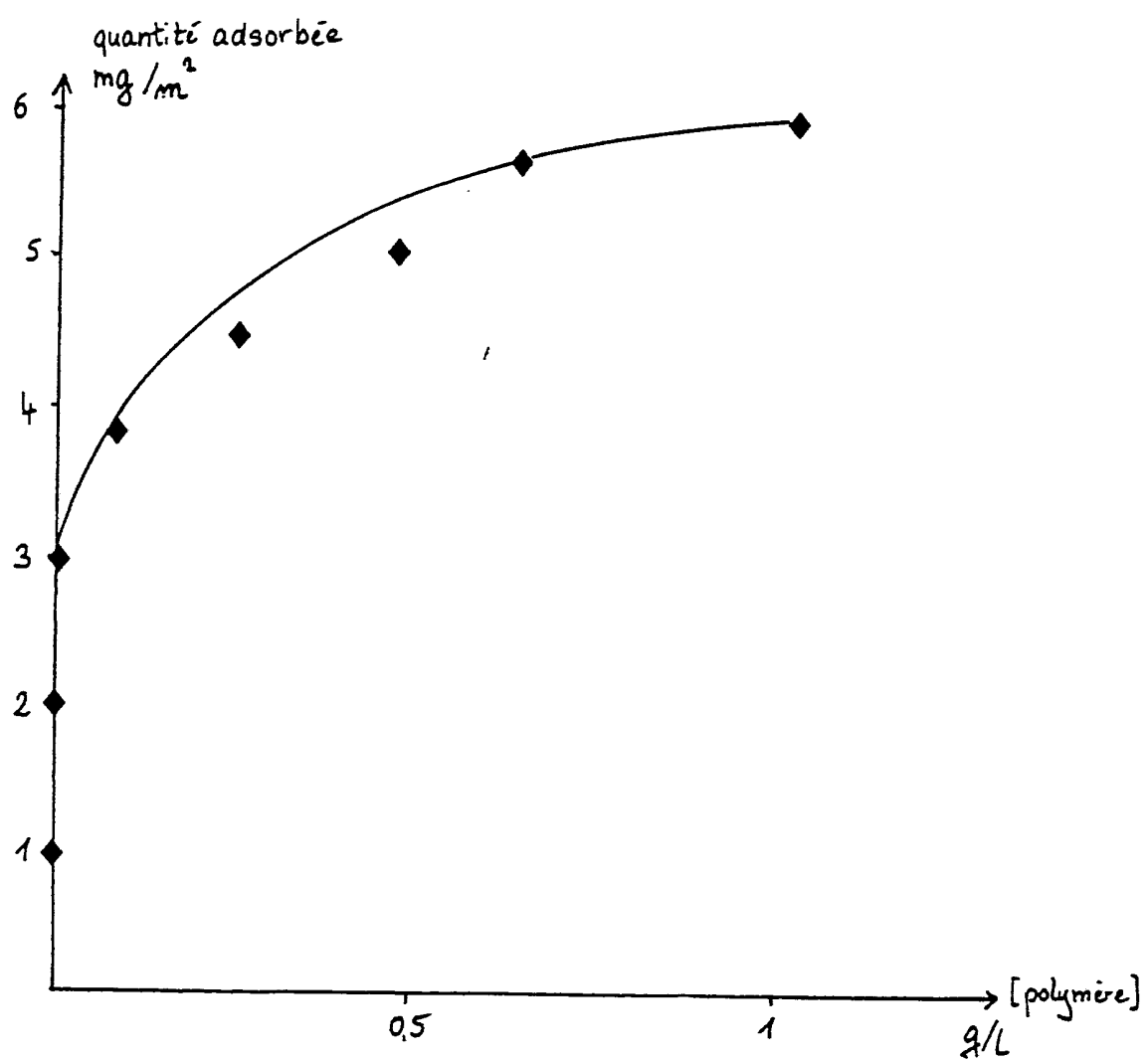
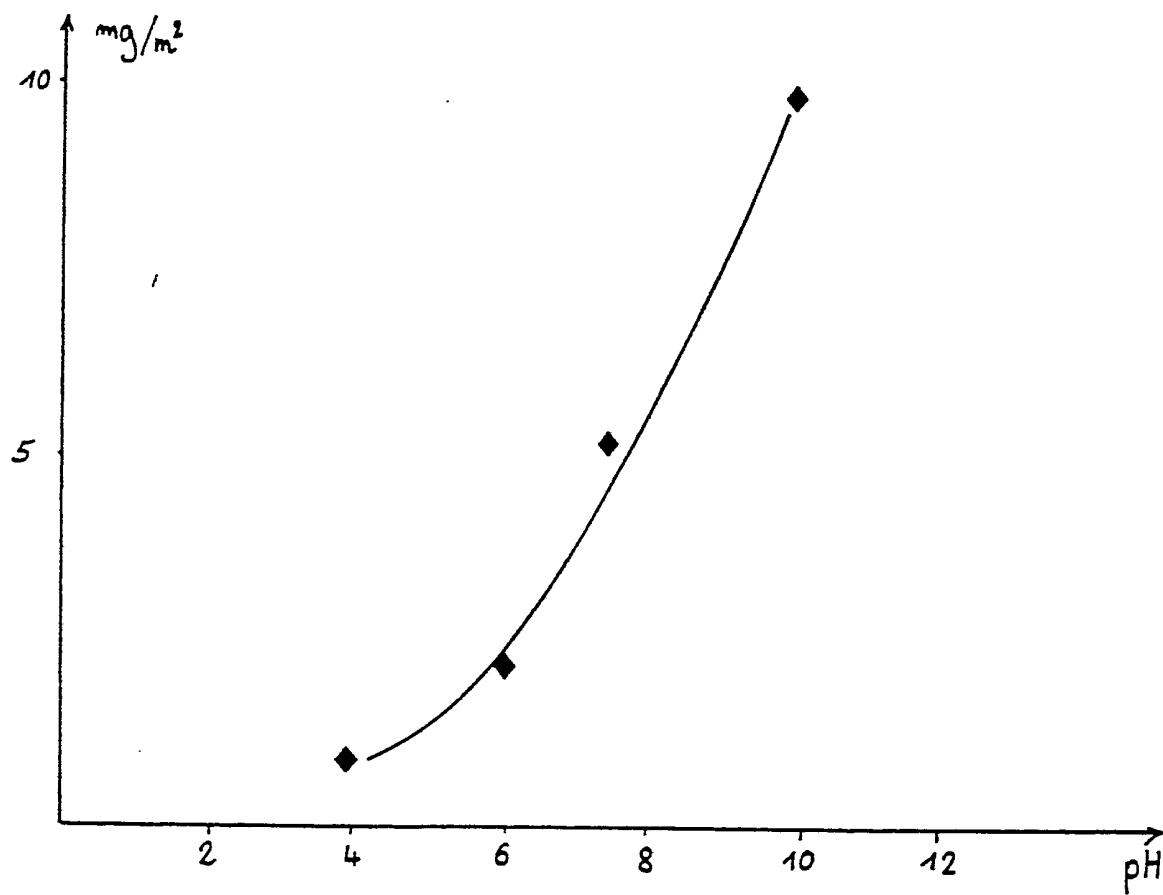


FIGURE 2



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

RA 9106849
FA 458999

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	FR-A-1 441 752 (SOCIETE DES PRODUITS NESTLE) * page 2, colonne 2, ligne 11 - ligne 40 * * page 3, colonne 1, ligne 26 - ligne 59 * ---	1, 11, 23
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 34 (C-150)(1179) 10 Février 1983 & JP-A-57 185 372 (KIYOSHIN K.K.) 15 Novembre 1982 * abrégé *	1, 27
A	US-A-4 169 079 (TABUSHI ET AL.) * colonne 1, ligne 55 - colonne 2, ligne 26 * * colonne 9, ligne 13 - ligne 16 * * colonne 9, ligne 45 - ligne 54 * ---	1, 23, 27
A	GB-A-2 083 821 (CHINOIN GYOGYSZER ES VEGYESZETI TERMEKEK GYARA RT) * abrégé *	1
A	CHEMISCHE BERICHTE. vol. 103, 1970, WEINHEIM DE pages 2138 - 2147; F. CRAMER ET AL.: 'Über Einschlussverbindungen, XXII: Cyclodextrin-Imidazol-Verbindungen' * abrégé * * page 2145, ligne 10 - ligne 18 * -----	12, 13, 14
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C08L C08F C08B C08G
Date d'achèvement de la recherche 31 JANVIER 1992		Examineur MAZET J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		