

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 39136 B2** (51) Cl. internationale : **C08G 69/30; C08G 69/00**
- (43) Date de publication : **30.04.2021**
-
- (21) N° Dépôt : **39136**
- (22) Date de Dépôt : **21.06.2016**
- (71) Demandeur(s) : **UNIVERSITE EURO-MEDITERRANEENNE DE FES, BP BP 51 FES PRINCIPALE FES MAROC (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **MOSTAPHA BOUSMINA ; NADIA KATIR ; ABDELKRIM EL KADIB ; NABIL EL BRAHMI ; JEAN PIERRE MAJORAL ; NATHALIE MARCOTTE**
- (74) Mandataire : **BOUNOU SALIM**
-
- (54) Titre : **NOUVELLES MACROMOLECULES GEANTES : LES POLY - DENDRIMERES**
- (57) Abrégé : La chimie des polymères est l'un des domaines les plus attrayants à la fois au niveau académique qu'à l'échelle industrielle. Cette discipline génère une activité économique importante et se situe à l'interface de plusieurs technologies appliquées de notre quotidien. La vitalité de ce domaine impose fortement de concevoir de nouvelles architectures macromoléculaires pour en assurer le progrès et les performances et pour mettre continuellement sur le marché de nouveaux polymères et commodités. Après les polymères linéaires, le concept de fabrication de copolymères possédant deux segments dans la chaîne principale a permis d'enrichir la bibliothèque de ces macromolécules et d'envahir d'autres secteurs industriels jusqu'ici impénétrables. D'une façon complémentaire, les dendrimères sont des macromolécules construites étape par étape avec une grande précision. Leurs atouts en termes de topologie et de réactivité de surface ont été exploités pour interagir avec les cellules vivantes (nano-médecine) et avec des entités chimiques exotiques (catalyse). Étonnamment, aucun vrai polymère construit par assemblage de plusieurs dendrimères n'a été rapporté à ce jour. Pourtant, les effets synergétiques et la transition d'une échelle dendrimère à celle de polymère seraient d'un intérêt indéniable pour ces architectures. Le travail qui fait l'objet de cette invention propose de synthétiser, en considérant l'absence totale sur le marché de ce type de macromolécules, des poly-dendrimères géants tridimensionnels. Les dendrimères initiaux sont conçus de telle façon à ce qu'ils réagissent aisément entre eux, générant ainsi un réseau tridimensionnel construit de la répétition d'objets complexes. En plus, ces

synthèses sont extrêmement écologiques et s'inscrivent dans l'éco-fabrication ; aspect illustré par l'absence de catalyseur et la génération d'eau et d'azote comme seuls sous-produits de synthèse. La versatilité de ces poly-dendrimères est illustrée par leur grand nombre de fonctions chimiques, susceptibles de réagir différemment, ce qui confère à ces polydendrimères un caractère multifonctionnel original.

Nouvelles macromolécules géantes : les poly-dendrimères

Mosto Bousmina, Nadia Katir, Abdelkrim El Kadib, Nabil El Brahmi, Jean Pierre Majoral, Nathalie Marcotte.

Engineering Division.

Euro-Mediterranean University of Fes (UEMF).

Fès-Shore, Route de Sidi Hrazem, 30070 Fès, Morocco

La chimie des polymères est l'un des domaines les plus attrayants à la fois au niveau académique qu'à l'échelle industrielle. Cette discipline génère une activité économique importante et se situe à l'interface de plusieurs technologies appliquées de notre quotidien. La vitalité de ce domaine impose fortement de concevoir de nouvelles architectures macromoléculaires pour en assurer le progrès et les performances et pour mettre continuellement sur le marché de nouveaux polymères et commodités.

Après les polymères linéaires, le concept de fabrication de copolymères possédant deux segments dans la chaîne principale a permis d'enrichir la bibliothèque de ces macromolécules et d'envahir d'autres secteurs industriels jusqu'ici impénétrables. D'une façon complémentaire, les dendrimères sont des macromolécules construits étape par étape avec une grande précision. Leurs atouts en termes de topologie et de réactivité de surface ont été exploités pour interagir avec les cellules vivantes (nano-médecine) et avec des entités chimiques exotiques (catalyse). Étonnamment, aucun vrai polymère construit par assemblage de plusieurs dendrimères n'a été rapporté à ce jour. Pourtant, les effets synergétiques et la transition d'une échelle dendrimère à celle de polymère seraient d'un intérêt indéniable pour ces architectures.

Le travail qui fait l'objet de cette invention propose de synthétiser, en considérant l'absence totale sur le marché de ce type de macromolécules, des poly-dendrimères géants tridimensionnels. Les dendrimères initiaux sont conçus de telle façon à ce qu'ils réagissent aisément entre eux, générant ainsi un réseau tridimensionnel construit de la répétition d'objets complexes. En plus, ces synthèses sont extrêmement écologiques et s'inscrivent dans l'éco-fabrication ; aspect illustré par l'absence de catalyseur et la génération d'eau et d'azote comme seuls sous-produits de synthèse. La versatilité de ces poly-dendrimères est illustrée par leur grand nombre de fonctions chimiques, susceptibles de réagir différemment, ce qui confère à ces polydendrimères un caractère multifonctionnel original.

Nouvelle macromolécules géantes : les poly-dendrimères

Domaine de l'invention :

La présente invention décrit une nouvelle classe de macromolécules géantes appelées ici : polydendrimères. Cette nouvelle catégorie de polymères tridimensionnels offre un potentiel inédit dans la technologie des polymères en raison de sa particularité : forme globulaire, complexité moléculaire, porosité, sphéricité, stabilité, ect...ce qui en fait un matériau de choix dans de nombreuses applications dans le domaine des matériaux macro,nano et poly-structurés.

Etat de la technique :

La synthèse et l'ingénierie manufacturière des polymères est l'un des domaines les plus attrayant tant au niveau académique qu'à l'échelle industrielle et génère une activité économique importante. Les applications quasi-illimitées des polymères nécessitent de disposer constamment d'une large bibliothèque de macromolécules à différentes variantes et d'en évaluer les propriétés. La mise au point de nouvelles architectures macromoléculaires élargit la gamme des propriétés et ouvre de nouvelles niches d'applications des polymères. Parmi les macromolécules les plus attrayantes, les objets réticulés occupent une place de choix incontournable dans ce domaine et trouvent des applications variées incluant par exemple, la chromatographie, le stockage et la séparation des gaz, la filtration incluant la nano-filtration, la détection, l'automobile et l'aéronautique, les biomatériaux, les revêtements ainsi que les matériaux composites et nancocomposites. Spécifiquement, les polymères appelés « *covalent organic framework* » sont préparés par co-condensation de petits monomères solubles possédant plusieurs fonctions polymérisables, ce qui permet leur croissance dans les trois dimensions. Ces matériaux polymères sont utilisés pour le piégeage du CO₂, la catalyse, la séparation des gaz et la détection.

D'un autre côté et en connexion étroite avec le domaine des macromolécules géantes, les dendrimères sont des molécules de haut poids moléculaires, fonctionnelles et hautement ramifiées. Les dendrimères se distinguent de leurs analogues linéaires par la grande précision avec laquelle elles sont fabriquées étant donné qu'ils sont construits étape par étape, par la répétition d'une séquence de réaction permettant la multiplication de chaque unité répétitive et des fonctions terminales. Cette construction conduit à des macromolécules mono-disperses, homogènes et dotées d'une topologie spécifique en terme de périodicité et d'une concentration de réactivité au niveau de leur surface. Le caractère modulable du cœur, des branches et des fonctions localisées en surface permet de diversifier aisément leur réactivité (Katir, N.; El Brahmi, N.; El Kadib, A.; Mignani, S.; Caminade, A.-M.; Bousmina, M.; Majoral, J. P. *Synthesis of Onion-Peel Nanodendritic Structures with Sequential Functional Phosphorus Diversity. Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 6400-6408). Le contrôle de leur arborescence avec un

grand degré de précision accompagné de ce qui est communément désigné comme « *effet de génération* » sont certainement les éléments les plus avantageux dans la chimie des dendrimères. Ceci permet de fabriquer des objets chimiques sur mesure et d'en ajuster ensuite les performances. Le premier dendrimère a été décrit par Tomalia en 1986 (Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Dendritic macromolecules: synthesis of starburst dendrimers. Macromolecules*, 1986, 19, 2466-2468). La particularité des dendrimères comme macromolécules a conduit à leur implémentation dans une série d'applications, notamment la fabrication d'outils pour le diagnostic et comme transporteur de médicament. Leur structure bio-inspirée, très similaire à un arbre géant, confère à ces dendrimères une réactivité remarquable notamment vis-à-vis des cellules biologiques, ce qui en fait des outils incontournables en nano-médecine. Dans cette catégorie, les dendrimères phosphorés sont encore les plus attractifs pour plusieurs raisons : la présence de phosphore dans le squelette des dendrimères offre la possibilité d'une caractérisation fine et précise de ces édifices, notamment par RMN du phosphore (Caminade, A.-M.; Laurent, R.; Turrin, C.-O.; Rebout, C.; Delavaux-Nicot, B.; Ouali, A.; Zablocka, M.; Majoral, J.-P. *Phosphorus dendrimers as viewed by ³¹P NMR spectroscopy; synthesis and characterization. C. R. Chimie*, 2010, 13, 1006-1027). Le caractère vivant des combinaisons phosphore-azote constitue un potentiel pour des applications biomédicales. L'hydrophobicité de leur cœur et la polarité des groupements externes confèrent à ces dendrimères un caractère amphiphiles et sont à la base de leur similitude avec les enzymes. En dernier, leur caractère inorganique et la présence d'hétéroatome assurent à ces dendrimères une grande stabilité.

Par distinction des polymères classiques (figure 1a), le concept de copolymères (également appelés polymères à bloc) développés jusqu'ici a montré que la cohabitation de plusieurs segments dans le même squelette polymérique confère au polymère final les propriétés initiales de chaque bloc (figure 1b). Si en plus, les blocs de départ sont complexes, leur combinaison dans le matériau final devrait conduire à une accumulation holistique des propriétés. Autrement dit : le polymère final héritera les propriétés des éléments de départ mais générera également des propriétés qui lui seront spécifiques. Par exemple, ces polymères peuvent avoir intuitivement la réactivité des entités de départ mais possèderaient en plus une porosité hiérarchique, une orientation préférentielle, une hydrophobicité et stabilité accrues,... Tous ces éléments seront d'un intérêt indéniable dans la technologie des polymères, leur formulation et la synthèse de nouveaux matériaux et nano-composites.

Par exemple, pour augmenter la complexité macromoléculaire d'un édifice, des dendrimères ont été greffés sur les chaînes latérales de polymères linéaires (figure 1c). Des dendrimères hyperbranchés ont été également synthétisés par réticulation. Cependant, ces travaux ne présentent qu'une extension aux macromolécules déjà connues. En effet, aucun travail n'a porté sur la synthèse de structures tridimensionnelles par polymérisation de deux ou plusieurs globules dendritiques (figure 1d).

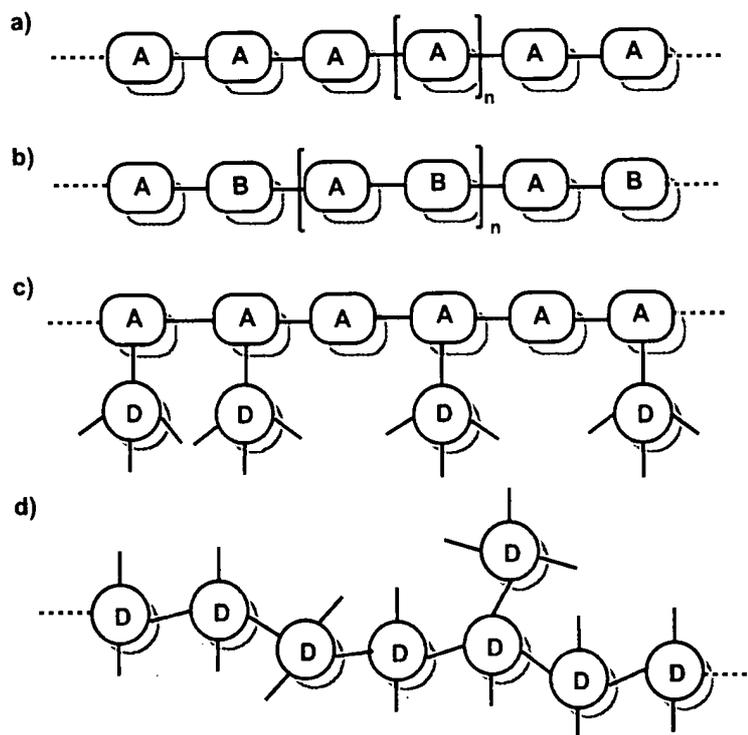


Figure 1. Illustration des différentes structures polymériques existantes (a-c) et de la structure faisant l'objet de la présente invention (d).

Les inventeurs ont mis au point une méthode de synthèse des macromolécules poly-structurées et aussi une nouvelle classe de macromolécules géantes par polymérisation d'entités ayant une grande complexité moléculaires, en l'occurrence les dendrimères. Les polymères qui en résultent sont appelés *poly-dendrimères*.

Description de l'invention :

Un premier aspect de l'invention consiste en la préparation de nouveaux polymères y compris des polymères poly-réticulés par une nouvelle méthode de synthèse.

Selon un deuxième aspect de l'invention, il est rapporté la préparation de polydendrimères par la polymérisation radicalaire ou par condensation de deux ou plusieurs différents dendrimères.

Selon un troisième aspect de l'invention, il est rapporté la polymérisation en absence de métal comme catalyseur.

Un quatrième aspect de l'invention rapporte la polycondensation de différents dendrimères possédant respectivement des groupements aldéhydes et des groupements amines.

Selon un cinquième aspect de l'invention, il est décrit la polycondensation de différents dendrimères possédant respectivement des groupements acides carboxyliques et des groupements aldéhydes.

Selon un sixième aspect de l'invention, il est prévu la polycondensation de différents dendrimères par voie radicalaire.

Selon un septième aspect de l'invention, il est prévu l'utilisation de différentes générations de dendrimères.

Selon un huitième aspect de l'invention, il est prévu l'utilisation de dendrimères avec des groupements phosphorés.

Selon un neuvième aspect de l'invention, il est prévu l'utilisation de dendrimères phosphorés renfermant une molécule de viologène.

Brève description des figures :

Figure 1. Illustration des différentes structures polymériques existantes (a-c) et de la structure faisant l'objet de la présente invention (d).

Tableau 1. Tableau décrivant les combinaisons ayant permis d'accéder aux polydendrimères et spécifiant le nombre de phosphore que contient le polymère final.

Figure 2. Schéma représentatif des dendrimères à terminaison amine avec respectivement des dendrimères à terminaison aldéhyde ou acides.

Figure 3. Description de la polymérisation des entités précédemment mentionnées.

Figure 4. Charte des unités utilisées pour la synthèse des polydendrimères.

Exemple non limitatif de préparation de polydendrimères, :

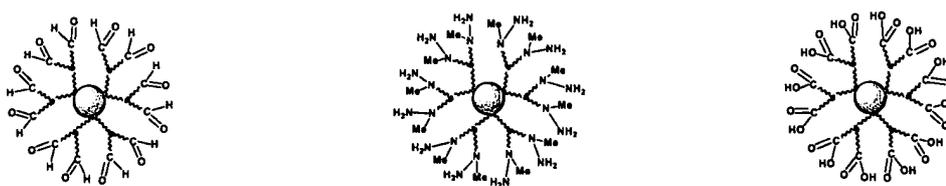


Figure 2. Illustration des dendrimères à terminaison amine (au milieu) et à terminaison acide carboxylique (à droite) et aldéhyde (à gauche).

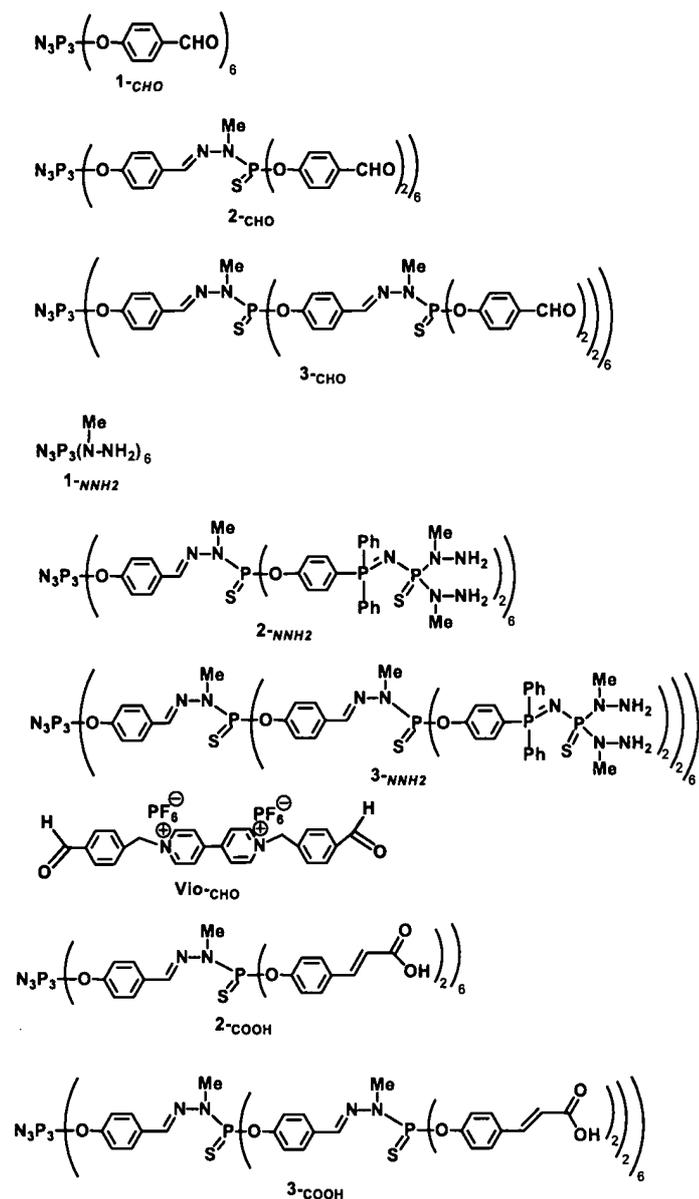


Figure 4. Charte des unités utilisées pour la synthèse des polydendrimères.

Polydendrimères	Dendrimère 1	Dendrimère 2	Nombre de type d'unité de phosphore	RMN ³¹ P du cœur	RMN ³¹ P du P=S
P1	1- <i>NNH</i> ₂	1- <i>CHO</i>	2	9,33 17,31	
P2	2- <i>NNH</i> ₂	2- <i>CHO</i>	6	8,35	56,47
P3	2- <i>NNH</i> ₂	3- <i>CHO</i>	7	8,52	57,14
P4	3- <i>NNH</i> ₂	Vio- <i>CHO</i>	6	10,63	57,67
P5	1- <i>NNH</i> ₂	1- <i>COOH</i>	3	9,13 27,79	60,73
P6	1- <i>NNH</i> ₂	2- <i>COOH</i>	4	9,14 27,27	61,78

P₁: A une solution du dendrimère 1-*NNH*₂ (20 mg, 4,94 10⁻⁵ mol) dans 3 mL de THF est ajoutée une solution du dendrimère 1-*CHO* (42,5 mg, 4,93 10⁻⁵ mol) dans 5 mL de THF. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 48 heures. Après filtration, le solide est lavé avec le THF puis l'éthanol et enfin avec l'acétone. Le polydendrimère P₁ est obtenu sous forme d'une poudre

blanche. RMN ^{13}C (100 MHz) δ 31,18 (N-Me), 121,15 (C_6H_4), 127,70 (C_6H_4), 128,63 (C_6H_4), 133,50 (CH=N et (C_6H_4)), 150,05 (C_6H_4), 154,71 (C_6H_4); RMN ^{31}P (162 MHz) δ 9,33 ($\text{N}_3\text{P}_3\text{-O}$), 17,31 ($\text{N}_3\text{P}_3\text{-N}$).

P₂: A une solution du dendrimère **2-*NNH*₂** (40 mg, $5,94 \cdot 10^{-6}$ mol) dans 4 mL de THF est ajoutée une solution du dendrimère **2-*CHO*** (34 mg, $1,19 \cdot 10^{-5}$ mol) dans 6 mL de THF. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 48 heures. Après filtration, le solide est lavé avec le THF, l'éthanol puis l'acétone. Le polydendrimère **P₂** est obtenu sous forme d'une poudre blanche. RMN ^{13}C (100 MHz) δ 32,35 (N-Me), 121,32 (C_6H_4), 128,05 (C_6H_4 et C_6H_5), 132,89 (CH=N, C_6H_5 et C_6H_4), 151,17 (C_6H_4); RMN ^{31}P (162 MHz) δ 8,35 (N_3P_3 et PPh_2), 56,47 (P=S).

P₃: A une solution du dendrimère **2-*NNH*₂** (40 mg, $5,94 \cdot 10^{-6}$ mol) dans 4 mL de THF est ajoutée une solution du dendrimère **3-*CHO*** (40,5 mg, $5,91 \cdot 10^{-6}$ mol) dans 4 mL de THF. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 48 heures. Après filtration, le précipité est lavé avec le THF, l'éthanol puis avec l'acétone. Le polydendrimère **P₃** est obtenu sous forme d'une poudre blanche. RMN ^{13}C (100 MHz) δ 32,13 (N-Me), 121,42 (C_6H_4), 128,17 (C_6H_4 , C_6H_5), 132,49 (CH=N, C_6H_5 et C_6H_4), 151,14 (C_6H_4); RMN ^{31}P (162 MHz) δ 8,52 (N_3P_3 , PPh_2), 57,14 (P=S).

P₄: A une solution du dendrimère **3-*NNH*₂** (40 mg, $2,74 \cdot 10^{-6}$ mol) dans 5 mL d'acétone est ajoutée à une solution de **Vio-*CHO*** (45 mg, $6,58 \cdot 10^{-5}$ mol) dans 6 mL d'acétone. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 72 heures puis filtré et le précipité est lavé avec l'acétone. Le polydendrimère **P₄** est obtenu sous forme d'une poudre orange. RMN ^{13}C (100 MHz,) δ 32,06 (N-Me), 64,43 (N- CH_2), 122,38 (C_6H_4 , NC_5H_4), 129,00 (C_6H_5 , C_6H_4 , NC_5H_4), 130,11 (C_6H_4 , NC_5H_4), 132,07 (C_6H_4 , NC_5H_4), 137,75 (CH=N, C_6H_5 and (C_6H_4), 145,48 (NC_5H_4), 151,39 (C_6H_4 , NC_5H_4), 153,69 (C_6H_4 , NC_5H_4); RMN ^{31}P (162 MHz,) δ -143,96 (hept, $J = 702.6$ Hz, PF_6), 10,70 (N_3P_3 , PPh_2), 57,23 (P=S).

P₅: A un mélange de **1-*COOH*** (20 mg, $5,95 \cdot 10^{-6}$ mol), 1-éthyl-3-(3diméthylaminopropyl)carbodiimide (15 mg, $7,85 \cdot 10^{-5}$ mol) et diméthylaminopyridine (9 mg, $7,4 \cdot 10^{-5}$ mol) dans 10 mL de THF est ajoutée une solution du dendrimère **1-*NNH*₂** (4,8 mg, $1,19 \cdot 10^{-5}$ mol). Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 120 heures. Après filtration, le résidu est lavé avec le THF et le CH_2Cl_2 . Le polydendrimère **P₅** est obtenu sous forme d'une poudre blanche. RMN ^{13}C (100 MHz) δ 35,52 (N- CH_3), 39,73 (N-Me), 121,03 (C_6H_4), 122,04 (C_6H_4), 132,03 (C_6H_4), 138,75 (CH=N and (C_6H_4), 140,41 (C_6H_4), 151,24 (C_6H_4), 167,10 (C_6H_4); RMN ^{31}P (162 MHz) δ 9,13 ($\text{N}_3\text{P}_3\text{-O}$), 27,79 ($\text{N}_3\text{P}_3\text{-N}$), 60,73 (P=S).

P₆: A un mélange du dendrimère **2-*COOH*** (60 mg, $7,63 \cdot 10^{-6}$ mol), 1-éthyl-3-(3diméthylaminopropyl)carbodiimide (38 mg, $2,10 \cdot 10^{-4}$ mol) et diméthylaminopyridine (22 mg, $1,83 \cdot 10^{-5}$ mol) dans 20 mL de THF est ajoutée une solution du dendrimère **1-*NNH*₂** (12 mg, $2,96 \cdot 10^{-5}$ mol). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 120 heures à température ambiante. Après filtration, le résidu est lavé avec le THF et le CH_2Cl_2 . Le polydendrimère **P₆** est obtenu sous forme d'une poudre blanche. RMN ^{13}C (100 MHz) δ 40,76 (N-Me), 122,39 (C_6H_4), 131,99 (C_6H_4), 139,99

Nouvelles Revendications.

1. Procédé de synthèse de nouveaux co-polydendrimères renfermant des hétéroatomes à partir d'au moins deux dendrimères comme précurseurs de départ.
2. Méthodologie de synthèse, aboutissant à des copolydendrimères nanosphériques formant un réseau tridimensionnel.
3. Synthèse selon la revendication 2, caractérisée en ce que les copolydendrimères tridimensionnels soient obtenus par fusion de deux ou plusieurs différents dendrimères.
4. Copolymérisation selon la revendication 3, caractérisée à ce qu'au moins un dendrimère à hétéroatomes utilisé lors de la co-condensation comporte des fonctions amines terminales en surface.
5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le second dendrimère à hétéroatomes utilisé pour la co-condensation comporte des fonctions réactives en surface de type aldéhydes, acides carboxyliques, ester méthyliques, anhydrides, chlorure d'acides.
6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les dendrimères possédant des hétéroatomes et à terminaison amine, aldéhydes, et acides utilisés lors de la polycondensation soient de génération 0 à 10.
7. Polymérisation selon la revendication 3, caractérisée en ce que la co-condensation polymérique des différents dendrimères à hétéroatomes soit effectuée en absence de catalyseur, en présence d'un catalyseur métallique, d'un amorceur thermique, photochimique ou radicalaire.
8. Procédé selon la revendication 4 et 5, caractérisé en ce que le cœur d'au moins un dendrimère à hétéroatomes soit de type cyclotriphosphazène, cyclotetraphosphazène, thiophosphine.
9. Polymérisation selon la revendication 4 et 5, caractérisée en ce qu'au moins un des dendrimères à hétéroatomes utilisées renferme une molécule photo-active de type viologène, spiropyrane, anthraquinone.
10. Procédé selon la revendication 3,4 et 5, caractérisé en ce que les copolydendrimères à hétéroatomes obtenus soient utilisés comme additifs dans les verres photochromes, électro-chromes et thermo-chromes, dans la peinture, dans les cellules photovoltaïques, dans les piles à combustibles et dans les nanotechnologies des nano-composites.

RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE

Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 39136	Date de dépôt : 21/06/2016 ;
Déposant : UNIVERSITE EURO-MEDITERRANEENNE DE FES	
Intitulé de l'invention : NOUVELLES MACROMOLECULES GEANTES : LES POLY - DENDRIMERES	
Classement de l'objet de la demande :	
CIB : C08L101/00; C08G83/00 CPC : C08G83/003; C08G83/004; C08J3/246 ; C08L101/005 ; C08L101/025; C08J2300/202; C08J2400/202	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Remarques de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 4 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 15/02/2021
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
 - Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)
 - BEHESHTEH KHODADADI CHEGENI ET AL, "pH-sensitive supramolecular copolydendrimers, new anticancer drug delivery system", COLLOID & POLYMER SCIENCE, DE, (20140919), vol. 292, no. 12, doi:10.1007/s00396-014-3398-2, ISSN 0303-402X, pages 3337 - 3346, XP055455607 * figure 1 * * Schéma 1 et 2
 - EP0893482 (DOW CORNING [US]) * exemples 1-4 * * figures 1-3
 - WO0187348 (UNIV MICHIGAN [US], et al) * figures 6,11 * * exemples 1-5 * * revendications 1-50
- Observations à l'encontre de la décision de rejet

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 3 : Remarques de clarté**

- 3.1. L'objet des revendications 1-2 n'est pas conforme à l'article 35 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13. En effet :
- 3.2. L'expression "nouveaux copolydendrimères" employée dans la revendication 1 est vague et imprécise, et laisse subsister un doute quant à la signification de la caractéristique technique à laquelle elle se rapporte, au point que l'objet de ladite revendication n'est pas clairement défini.
- 3.3. La revendication 2 tente de définir l'objet par le résultat recherche, c'est-à-dire la synthèse des copolydendrimères nanosphériques formant un réseau tridimensionnel, ce qui revient simplement à énoncer le problème sous-jacent, sans indiquer les caractéristiques techniques nécessaires pour parvenir à ce résultat.

Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté	Revendications 8-9 Revendications 1-7, 10	Oui Non
Activité inventive	Revendications 8-9 Revendications 1-7, 10	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants:

D1 : XP055455607

D2 : EP0893482

D3 : WO0187348

1. Nouveauté

- 1.1. Le document D1 décrit un procédé de synthèse de copolydendrimères renfermant des hétéroatomes à partir d'au moins deux dendrimères comme précurseurs de départ (voir DI, Schémas 1 et 2 et Figure 1). Par conséquent, l'objet de la revendication 1 n'est pas conforme au critère de nouveauté vis-à-vis du document D1.
- 1.2. Le document D2 divulgue une méthodologie de synthèse, aboutissant à des copolydendrimères nanosphériques formant un réseau tridimensionnel (voir D2, Exemples 1-4 et Figures 1-3). Par conséquent, l'objet de la revendication 2 n'est pas conforme au critère de nouveauté vis-à-vis du document D2.
- 1.3. Le document D3 divulgue un procédé de synthèse de copolydendrimères formant un réseau tridimensionnel à partir d'au moins deux dendrimères caractérisé par ce qu'au moins un dendrimère à hétéroatomes comporte des fonctions amines terminales et le second dendrimère à hétéroatomes comporte des fonctions réactives en surface de type acides carboxyliques (voir D3 Figures 6, 11). Par conséquent, l'objet des revendications 1-7 et 10 n'est pas conforme au critère de nouveauté vis-à-vis du document D3.

- 1.4. Par conséquent, l'objet des revendications 1-7, 10 manque de nouveauté conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la 23-13.
- 1.5. Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 8-9. Par conséquent, l'objet des revendications 8-9 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D3 vise à atteindre le même objectif que l'invention revendiquée, i.e. de synthétiser des copolydendrimères, et est donc considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet des revendications 8 et 9.

L'objet des revendications 8 et 9 diffère de D3 en ce qu'au moins un dendrimère à hétéroatomes soit de type cyclotriphosphazène, cyclotetraphosphazène, thiophosphine et en ce qu'au moins un des dendrimères à hétéroatomes utilisées renferme une molécule photo-active de type viologène, spiropyrane, anthraquinone.

L'effet technique de ces différences est la préparation des copolydendrimères comprenant des groupements photo-actifs qui peuvent rendre la caractérisation des groupements dans le squelette des dendrimères plus précise.

Le problème à résoudre peut donc être considéré comme la mise à disposition d'un procédé de synthèse de copolydendrimères avec des propriétés photo-actives et qui peuvent être plus facilement caractérisés.

La solution proposée, notamment l'association des dendrimères de type cyclotriphosphazène, cyclotetraphosphazène, thiophosphine ou des dendrimères de type viologène, spiropyrane, anthraquinone n'est pas comprise dans l'état de la technique et l'homme ne trouve aucune incitation de l'état de l'art cité pour arriver à ces associations sans l'exercice d'une activité inventive.

Par conséquent, l'objet des 8-9 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.