

ROYAUME DE BELGIQUE**SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE****Office de la Propriété intellectuelle****NUMERO DE PUBLICATION : 1019713A3****NUMERO DE DEPOT : 2010/0754****Classif. Internat. : C09D****Date de délivrance le : 02 Octobre 2012****Le Ministre de l'Economie,**

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 24 Décembre 2010 à 09H45 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE:

Article unique.-Il est délivré à : **AXICHEM AB**
Vikingagatan 39B, SE-216 18 LIMHAMM(SUEDE)

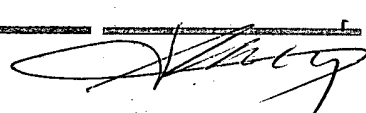
représenté(e)(s) par : **POWIS de TENBOSSCHE Roland, CABINET BEDE, Boulevard Général
Wahis 15 - B 1030 BRUXELLES.**

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : **PEINTURE REPULSIVE A BASE DE DERIVES DE CAPSAICINE.**

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiées conforme

Bruxelles, le 02 Octobre 2012
PAR DELEGATION SPECIALE :


DRISQUE S.
Conseiller
S. DRISQUE
Conseiller**.be**

5 **Peinture répulsive à base de dérivés de capsaïcine**

La présente invention a trait à une peinture répulsive pour les micro-organismes comprenant un ou des dérivés de capsaïcine, notamment pour les installations marines et les bateaux, mais aussi pour les installations et les matériaux à terre.

10 Les bateaux naviguent sur l'eau plus vite et consomment moins de carburant lorsque la coque est propre et lisse et dépourvue de croissance d'organismes marins vivants.

On utilise à l'heure actuelle du tributylétain (TBT) pour empêcher la croissance d'algues et de végétaux marins, de moules, d'anémones de mer, et analogues, sur les
15 bateaux. Une telle croissance engendre un frottement, qui aboutit à une hausse rapide des coûts de carburant. Le TBT est donc ajouté aux peintures marines afin de produire ce que l'on appelle des peintures "antisalissures". Le TBT empoisonne les organismes marins qui viennent en contact avec la substance, et permet donc aux flancs du bateau de ne pas développer de croissance.

20 Malheureusement, le TBT présente un certain nombre d'effets secondaires négatifs pour l'environnement. Le TBT ne fait pas qu'affecter les organismes marins qui essaient de se fixer sur les flancs du bateau, mais empoisonne aussi d'autres flores et faunes marines. Par ailleurs, on a montré que le TBT s'accumule dans la chaîne alimentaire marine et conduit à des conséquences malheureuses dans divers organismes.

25 On a montré, entre autres choses, que le TBT conduisait à la déformation de la structure de la coquille dans les huîtres, à une inversion des sexes dans les escargots et à des troubles de l'immunité, ainsi qu'à d'autres altérations neurotoxiques et génétiques chez d'autres espèces marines.

Ces découvertes ont conduit l'Organisation Maritime Internationale (OMI) des
30 Nations Unies à décider d'interdire tout emploi du TBT dans les peintures marines.

L'interdiction prendra effet dès que le traité aura été ratifié par tous les Etats à pavillon soit qui transportent au moins 25 % du tonnage mondial, soit qui constituent 25 % des pays membres de l'OMI. Le traité entrera en vigueur au plus tard le 1er janvier 2008, même si les exigences minimales indiquées ci-dessus ne sont pas remplies.

- 5 Par conséquent, après janvier 2008, il y aura une interdiction absolue d'utiliser du TBT dans ces peintures. De surcroît, ces peintures doivent être physiquement éliminées, ou bien repeintes avec une peinture d'obturation pour empêcher le TBT de venir en contact avec l'eau.

- 10 Donc, il existe un besoin pour une autre sorte d'agent répulsif pour les micro-organismes, non toxique, qui puisse remplacer le TBT dans les peintures marines.

- Selon le brevet EP1670310, il existe une nouvelle famille de composés qui peut remplacer le TBT en tant qu'agent répulsif pour les micro-organismes. La nouvelle famille de composés est constituée de nouveaux dérivés d'une substance existant dans la nature, la capsaïcine, qui est un extrait du chile (*capsicum annum*) et d'autres poivrons
15 (*capsicum fructus*).

- La capsaïcine ((E)-8-méthyl-N-vanillyl-6-nonénamide) est extraite, comme on l'a dit, du chile. On sait que cet extrait a été employé comme répulsif pour les micro-organismes dans les peintures marines. Elle possède aussi un certain nombre d'autres propriétés pharmacologiques utiles qui sont décrites, entre autres, par Dray, N.S., dans
20 *Biochemical Pharmacology*, 44, (1992), 611.

Cependant, l'extrait de capsaïcine a les inconvénients suivants, qui la rendent inappropriée comme ingrédient des "peintures antisalissures".

- En premier lieu, comme l'extrait est à base de matière première naturelle, la possibilité de produire des quantités suffisantes sera soumise aux mêmes fluctuations
25 naturelles que la source de matière première, laquelle dépend, là encore, de la taille, de la qualité, du prix, et analogues, des récoltes. Aujourd'hui, la source de matière première est très peu fiable.

En deuxième lieu, l'extrait de capsaïcine normalisé contient au moins 3 isomères, qui ont tous des propriétés chimiques différentes mais qui sont difficiles à différencier

entre eux. Il peut donc être difficile d'obtenir des extraits de capsaïcine qui ont une pureté et une composition suffisamment uniformes pour l'utilisation envisagée.

En troisième lieu, les peintures marines modernes sont basées sur la liaison chimique d'un répulsif avec une base polymère afin d'empêcher le répulsif d'être lavé
5 immédiatement dans l'eau de mer. Le répulsif, lié à la base polymère, est libéré par étapes grâce à la réaction de l'eau de mer avec la base polymère. Moins le répulsif est hydrophile, plus la durée de vie de la peinture marine est longue. Les extraits naturels de capsaïcine sont constitués de plusieurs isomères ayant différentes propriétés chimiques et la solubilité dans l'eau de ces isomères varie avec le pH de l'eau. Cela donne une
10 variation indésirable et non contrôlable des propriétés de solubilité des produits répulsifs à base d'extraits naturels de capsaïcine.

D'après le brevet US 5 143 545, on connaît une peinture antisalissures contenant un agent ayant une activité antibiotique comme le chloramphénicol, par exemple. Le risque d'induction d'une résistance aux antibiotiques par le biais de la dissémination de
15 ces antibiotiques, qui sont employés pour lutter contre les maladies infectieuses chez les êtres humains, laisse à penser qu'il faut éviter de tels ingrédients actifs dans une peinture antisalissures.

D'après le brevet US 5 226 380, on connaît une peinture antisalissures contenant des particules de poivre de Cayenne ou d'un dérivé oléorésine du poivron comme agent
20 actif. Ces agents actifs qui sont à base de capsaïcine ou de poivre de Cayenne font l'objet des mêmes limitations en ce qui concerne la source de matières premières, que celles expliquées ci-dessus. Cela s'applique aussi à la peinture antisalissures connue d'après le brevet US 5 397 385. Elle contient, comme ingrédient actif, de la capsaïcine en poudre fine, une solution liquide d'une capsaïcine d'oléorésine ou une capsaïcine cristallisée. Le
25 brevet US 5 629 045 décrit aussi une peinture antisalissures contenant, entre autres, des dérivés de capsaïcine et de vanillylamide portant des substituants alkyle, en tant qu'ingrédient actif. La production des dérivés de vanillylamide se fait à partir d'extraits de capsaïcine. La peinture du brevet US 5 698 191 contient aussi une oléorésine de capsaïcine en combinaison avec un composé de saponine.

D'après le brevet EP 337 474, on connaît des agents antisalissure à base d'acrylate contenant du fluor, aptes à polymériser.

Un objectif de la présente invention est de fournir une peinture et revêtement, avantageusement exempts de TBT, qui ne soit pas un poison et qui ne s'accumule pas
5 dans la chaîne alimentaire marine.

Un autre objectif de l'invention est de fournir une alternative aux produits à base de capsaïcine connus, en évitant le problème de difficultés d'approvisionnement de la matière de base, de fluctuations de prix et de qualité.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir une peinture apte à
10 former un revêtement présentant une bonne répulsion pour les micro-organismes sur une longue période de temps.

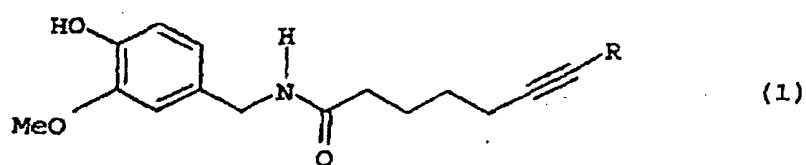
Encore un autre objectif est de fournir des revêtements marins qui possèdent une activité biologique à large spectre.

Un autre objectif encore est de fournir des revêtements répulsifs qui possèdent
15 un profil écologique acceptable.

On atteint ces objectifs grâce aux caractéristiques définies dans la description qui suit et les revendications annexées.

L'invention a pour objet une peinture répulsive pour les micro-organismes, en
20 particulier les micro-organismes marins, comprenant

(a) un premier composé de formule générale (1),



dans laquelle R représente un substituant choisi dans le groupe constitué par les groupes alkyle, trifluorométhyle, cycloalkyle, phényle ou un atome d'halogène ;
25 lorsque ledit substituant R contient une chaîne carbonée, elle peut être linéaire ou ramifiée, et éventuellement substituée en outre par un groupe alkyle, alcényle, alcynyle,

allyle, aryle, alcoxy, aryloxy, alcanoyle, aroyle, amino, alkylthio, arylthio, cyano, cycloalkyle, cycloalcényle, halo, hydroxy, oxo, nitro, trifluorométhyle, et

- (b) au moins un additif choisi parmi le groupe constitué de polymères ou copolymères fluorés, un ou des monomères pour former par polymérisation ledit polymère ou copolymère fluoré, un cation métallique choisi parmi le groupe constitué de Cu, Ag, Au et le Pt, des composés de formule générale (1) différents dudit premier composé, et des mélanges de tels additifs .

- 10 Avantageusement, la composition contient au moins un composé de formule (1) comprenant au moins un atome de fluor.

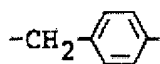
- 15 Selon une forme de réalisation avantageuse, la peinture contient au moins un polymère ou copolymère fluoré ou un ou des monomères adaptés pour former par polymérisation ou co-polymerisation, ledit polymère ou copolymère fluoré, ledit polymère ou copolymère fluoré étant un polymère du type acrylate ou méthacrylate contenant des structures unitaires de formule générale (2) :



dans laquelle X est un atome de fluor,

- 20 Y est un groupe alkylène ayant 1 à 3 atomes de carbone, ou
un groupe de formule $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{SO}_2-$ avec R un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou
un groupe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ})\text{CH}_2-$ avec Z un atome d'hydrogène ou un groupe acétyle, ou

un groupe de formule :



et Rf est un groupe fluoroalkyle ayant 6 à 15 atomes de carbone ou un
groupe fluoroalkyle ayant 5 à 21 atomes de carbone et contenant 1 à 5 atomes d'oxygène
5 dans le cycle carboné à condition que les atomes d'oxygène ne soient pas adjacents l'un à
l'autre.

Selon une caractéristique d'une forme de réalisation préférée, la peinture contient
moins de 0,5% en poids, de préférence plus de 50ppb, avantageusement moins de 0,1%
10 en poids, de préférence de 50ppb à 500ppm de cation métallique choisi parmi le Cu, Ag,
Au, Pt et leurs mélanges.

Selon une forme de réalisation particulière, la peinture contient :

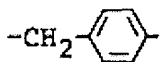
- au moins un polymère ou copolymère fluoré ou un ou des monomères pour former
15 par polymérisation ou co-polymérisation ledit polymère ou copolymère fluoré, ledit
polymère ou copolymère fluoré étant un polymère du type acrylate ou methacrylate
contenant des structures unitaires de formule générale (2) :



dans laquelle X est un atome de fluor,

20 Y est un groupe alkylène ayant 1 à 3 atomes de carbone,
un groupe $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{SO}_2-$ avec R un groupe alkyle ayant de 1 à
4 atomes de carbone,
un groupe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ})\text{CH}_2-$ avec Z un atome d'hydrogène ou un
groupe acétyle, ou

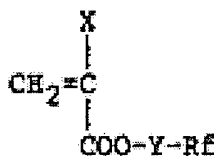
un groupe de formule :



- et Rf est un groupe fluoroalkyle ayant 6 à 15 atomes de carbone ou un groupe fluoroalkyle ayant 5 à 21 atomes de carbone et contenant 1 à 5 atomes d'oxygène dans le cycle carboné à condition que les atomes d'oxygène ne soient pas adjacents l'un à l'autre, et

- de 50ppb à 0,5% en poids, avantageusement moins de 0,1% en poids, de préférence de 50ppb à 500ppb de cation métallique choisi parmi le Cu, Ag, Au et le Pt.

- 10 Selon un détail d'une autre forme de réalisation, la peinture contient au moins un acrylate ou méthacrylate contenant du fluor de formule :



dans laquelle X est un atome de fluor,

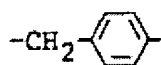
Y est un groupe alkylène ayant 1 à 3 atomes de carbone,

- 15 un groupe $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{SO}_2-$ avec R un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

un groupe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ})\text{CH}_2-$ avec Z un atome d'hydrogène ou un groupe acétyle, ou

un groupe de formule :

20



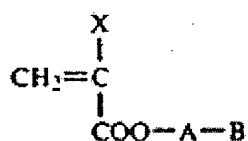
et Rf est un groupe fluoroalkyle ayant 6 à 15 atomes de carbone ou un groupe fluoroalkyle ayant 5 à 21 atomes de carbone et contenant 1 à 5 atomes d'oxygène

dans le cycle carboné à condition que les atomes d'oxygène ne soient pas adjacents l'un à l'autre, et

- une quantité efficace d'un initiateur de photopolymérisation ou d'un initiateur de polymérisation.

5

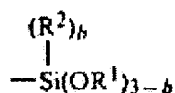
Avantageusement, la peinture contient en outre un ou des monomères de formule



avec X un atome d'hydrogène, de fluor, de chlore, ou un groupe méthyle,

A est un groupe $-(\text{CH}_2)_a-$ avec a égal à 0 ou à un entier de 1 à 4, et

- 10 B est un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe époxy,, un groupe -NHCH₂OH, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et ayant comme substituant au moins un groupe choisi parmi un groupe hydroxy, des atomes d'halogène ou un groupe de formule :



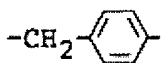
- 15 avec R¹ et R² identiques ou différents représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et b est 0 ou un nombre entier de 1 à 3.

De préférence, la peinture contient au moins un premier acrylate ou méthacrylate contenant du fluor de formule (2) :

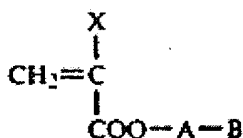
20



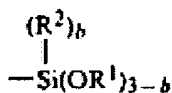
- Y est un groupe alkylène ayant 1 à 3 atomes de carbone, ou
 un groupe $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(R)SO}_2-$ avec R un groupe alkyle ayant de 1 à
 4 atomes de carbone, ou
 un groupe $-\text{CH}_2\text{CH(OZ)CH}_2$ avec Z un atome d'hydrogène ou un
 5 groupe acétyle, ou
 un groupe de formule :



- et Rf est un groupe fluoroalkyle ayant 6 à 15 atomes de carbone ou un
 groupe fluoroalkyle ayant 5 à 21 atomes de carbone et contenant 1 à 5 atomes d'oxygène
 10 dans le cycle carboné à condition que les atomes d'oxygène ne soient pas adjacents l'un à
 l'autre,
 - un deuxième acrylate ou méthacrylate de formule



- avec X un atome d'hydrogène, de fluor, de chlore, ou un groupe méthyle, A est un
 15 groupe $-(\text{CH}_2)_a-$ avec a égal à 0 ou à un entier de 1 à 4, et B est un atome d'hydrogène,
 un groupe hydroxy, un groupe époxy,, un groupe $-\text{NHCH}_2\text{OH}$, un groupe alkyle ayant 1
 à 4 atomes de carbone et ayant comme substituant au moins un groupe choisi parmi un
 groupe hydroxy, des atomes d'halogène ou un groupe de formule :



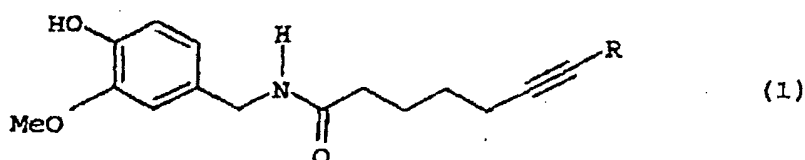
- avec R^1 et R^2 identiques ou différents représentant un atome d'hydrogène ou un groupe
 alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et b est 0 ou un nombre entier de 1 à 3, et
 20 - une quantité efficace d'un initiateur de photopolymérisation ou d'un initiateur de
 polymérisation,

dans laquelle le rapport en poids premier acrylate ou méthacrylate / deuxième acrylate ou méthacrylate est compris entre 1 et 20, avantageusement entre 1,1 et 10.

Selon une caractéristique avantageuse, la peinture contient une quantité efficace
5 d'au moins un agent de réticulation et/ou d'un accélérateur de réticulation.

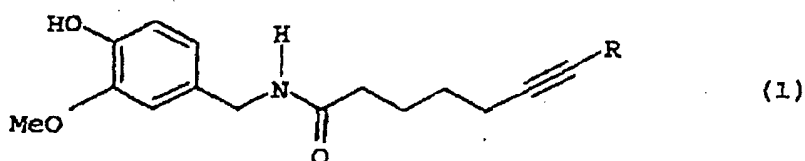
Selon toujours une caractéristique avantageuse, la peinture comprend :

(a) un premier composé de formule générale (1) :



dans laquelle R représente un substituant choisi dans le groupe constitué par les groupes alkyle, trifluorométhyle, cycloalkyle, phényle ou un atome d'halogène ; lorsque ledit substituant R contient une chaîne carbonée, elle peut être linéaire ou ramifiée, et éventuellement substituée en outre par un groupe alkyle, alcényle, alcynyle,
15 allyle, aryle, alcoxy, aryloxy, alcanoyle, aroyle, amino, alkylthio, arylthio, cyano, cycloalkyle, cycloalcényle, halo, hydroxy, oxo, nitro, trifluorométhyle, et

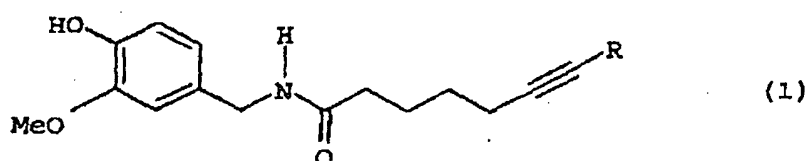
(b) un deuxième composé de formule générale (1) :



dans laquelle R représente un substituant choisi dans le groupe constitué par les
20 groupes alkyle, trifluorométhyle, cycloalkyle, phényle ou un atome d'halogène ; lorsque ledit substituant R contient une chaîne carbonée, elle peut être linéaire ou ramifiée, et éventuellement substituée en outre par un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, allyle, aryle, alcoxy, aryloxy, alcanoyle, aroyle, amino, alkylthio, arylthio, cyano, cycloalkyle, cycloalcényle, halo, hydroxy, oxo, nitro, trifluorométhyle,
25 dans lequel le deuxième composé de formule (1) est différent du premier composé de formule (1), et dans lequel le rapport en poids premier composé de formule (1)/

deuxième composé de formule (1) est compris entre 1 : 20 et 20:1, avantageusement entre 1:10 et 10:1.

Avantageusement, le premier composé et le deuxième composé de formule
5 générale (1) :

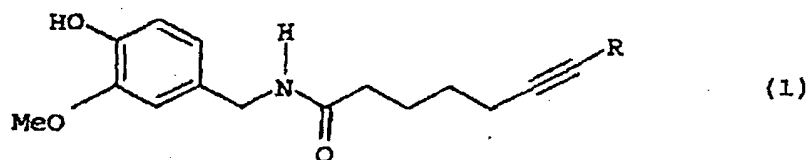


comprend au moins un atome de fluor.

10 L'invention a encore pour objet un bateau ou installation marine dont une ou des parois sont munies d'une couche de peinture selon l'invention, ladite couche étant polymérisée et/ou réticulée. Ladite couche ou revêtement est avantageusement la couche en contact avec le milieu marin, air ou eau.

15 Selon une forme de réalisation, on applique au moins deux, de préférence au moins trois couches successives de peinture selon l'invention sur la ou les parois à protéger, éventuellement sur une couche primaire, par exemple à base d'agent anti-corrosion.

Parmi les composés de formule générale (1) :

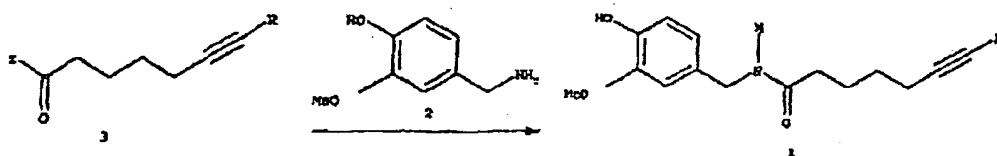


20

on préfère les composés dans lesquels R représente un groupe alkyle avec 1 à 4 atomes de carbone, et les composés que l'on préfère le plus sont ceux dans lesquels R représente un groupe isopropyle ou propyle.

25 Les composés de formule (1) peuvent généralement être produits par conversion d'un dérivé d'acide carboxylique (3) ou d'un acide carboxylique, autrement dit où Z

représente HO, avec une vanillylamine (2) pour produire un dérivé de capsaïcine répondant à la formule (1), selon le schéma réactionnel A suivant :



$Z = C^1, OH, R^1O, NR^1_2$

5 $R^1 = \text{alkyle}$

R représente un substituant choisi dans le groupe constitué par les groupes alkyle, trifluorométhyle, cycloalkyle, phényle ou un atome d'halogène ;

lorsque ledit substituant R contient une chaîne carbonée, elle peut être linéaire ou ramifiée, et éventuellement substituée en outre par un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, allyle, aryle, alcoxy, aryloxy, alcanoyle, aroyle, amino, alkylthio, arylthio, cyano, cycloalkyle, cycloalcényle, halo, hydroxy, oxo, nitro, trifluorométhyle.

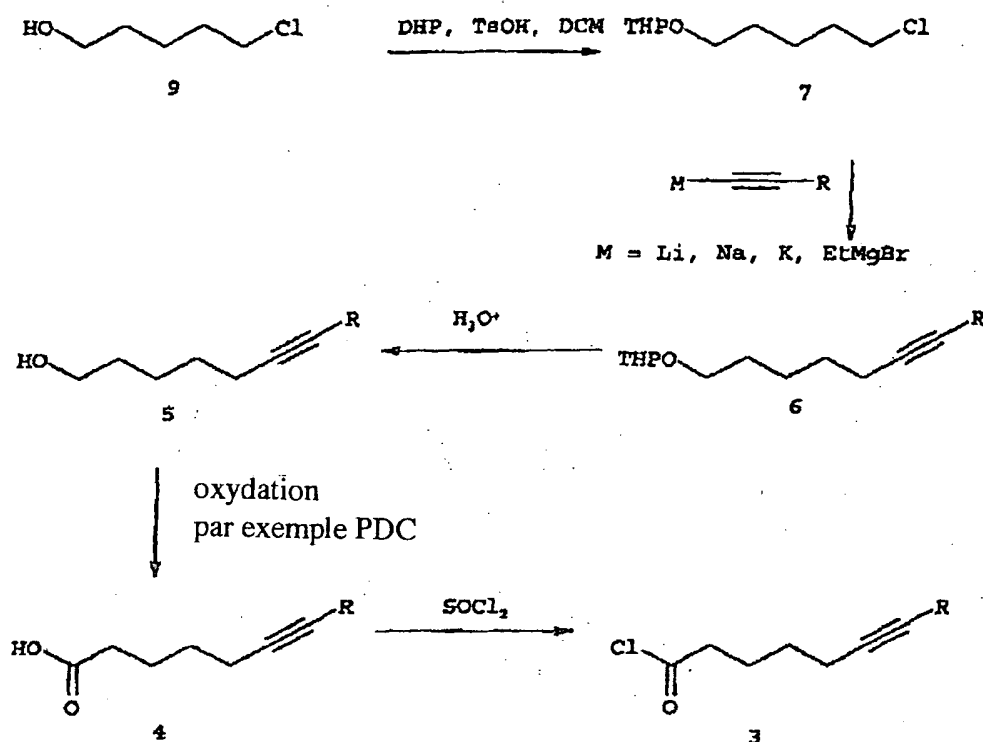
Le dérivé d'acide carboxylique (3) entend inclure tout réactif convenable pour la réaction représentée sur le schéma réactionnel A et peut être de préférence un ester, un amide ou un chlorure d'acide. Dans cette description, l'expression "dérivé d'acide carboxylique (3)" entend aussi inclure l'acide carboxylique (4) proprement dit.

Le composé vanillylamine (2) tiré de la vanilline peut être produit de la manière décrite dans Kaga, H., Miura, M. et Kazuhiko, O., *J. Org. Chem.* **54** (1989) 3477. On obtient un rendement de 42 %.

L'autre réactif, le composé (3) ou (4), peut être produit par les étapes suivantes :

- 20 - conversion d'un composé acétylène (8) avec un 5-chloro-1-pentanol protégé (7) pour produire un composé acétylène-alcool protégé (6) ;
- décomposition du groupe de protection du composé (6) pour produire le composé acétylène-alcool (5) libre ;
- oxydation du composé (5) pour produire l'acide carboxylique (4) ;
- 25 - et éventuellement transformation de l'acide (4) en chlorure d'acide carboxylique (3).

Cette série de réactions est illustrée dans le schéma réactionnel B ci-dessous :



R représente un substituant choisi dans le groupe constitué par un groupe alkyle, trifluorométhyle, cycloalkyle, phényle ou un atome d'halogène;

lorsque ledit substituant R contient une chaîne de carbone, elle peut être linéaire ou ramifiée, et éventuellement substituée en outre avec un groupe alkyle, alcényle, alcyne, allyle, aryle, alcoxy, aryloxy, alcanoyl, aroyle, amino, alkylthio, arylthio, cyano, cycloalkyle, cycloalcényle, halo, hydroxy, oxo, nitro, trifluorométhyle.

La peinture selon l'invention comprend par exemple de 0,1-50 % en poids, en particulier à une concentration de 0,2-10 % en poids, de préférence de 0,3 à 5% en poids, plus particulièrement de 0,4 à 1% en poids d'un ou de composés de formule (1).

La peinture de l'invention peut comprendre un agent répulsif pour les micro-organismes contenant une combinaison d'un composé de formule (1) éventuellement d'un autre agent répulsif pour les micro-organismes, et un ou plusieurs additifs inertes, tels que des solvants, des agents modifiant la consistance, à savoir des diluants ou des épaississants, et/ou des conservateurs.

Des stratégies de synthèse pour synthétiser le capsaïcinoïde phénylcapsaïcine selon la formule (1) sont décrites dans le brevet EP1670310.

Des composés particuliers de formule 1 sont :

5

2-(5-Chloropentyloxy)tétrahydro-2H-pyrane (C1) :

On a dissous du 5-chloro-1-pentanol (12,26 g, 0,1 mol) dans du dichlorométhane anhydre (400 mL). On a ensuite ajouté du 3,4-dihydro-2H-pyrane (12,62 g, 0,15 mol) et du toluène-4-sulfonate de pyridine (1,26 g, 5 mmol) et on a agité le mélange réactionnel
10 avec un agitateur magnétique sous une atmosphère d'azote à la température ambiante pendant une nuit. On a ajouté une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium (150 mL) et on a séparé les phases. On a ensuite extrait la phase aqueuse avec du dichlorométhane (4 x 25 mL). Les phases de dichlorométhane réunies ont été lavées avec de l'eau (2 x 20 mL), puis séchées (MgSO₄). Le dichlorométhane a été éliminé par
15 distillation dans un évaporateur rotatif et a conduit à 19,6 g (95 %) d'une huile jaune pâle. La RMN a mis en évidence un produit pur.

2-(5-Iodopentyloxy)tétrahydro-2H-pyrane (C2) :

On a ajouté goutte à goutte une solution de 2-(5-chloropentyloxy)tétrahydro-2H-pyrane (10) (20,67 g, 0,1 mol) dans de l'acétone anhydre (50 mL) à une solution agitée
20 avec un agitateur magnétique d'iodure de sodium (16,49 g, 0,11 mol) dans de l'acétone anhydre (150 mL). Le mélange réactionnel a été porté au reflux sous une atmosphère d'azote pendant une nuit. Après refroidissement, le précipité de chlorure de sodium a été séparé par filtration et l'acétone a été éliminée par distillation dans un évaporateur
25 rotatif. Le résidu, qui contenait encore un peu de chlorure de sodium a été dissous dans du pentane anhydre (200 mL). Le chlorure de sodium a été séparé par filtration et le pentane éliminé par distillation dans un évaporateur rotatif, ce qui a conduit à 26,2 g (88 %) d'une huile marron jaunâtre. La RMN a mis en évidence un produit pur.

2-(5-Fluoropentyloxy)tétrahydro-2H-pyrane (C3) :

On a dissous du 5-fluoro-1-pentanol (10,61 g, 0,1 mol) dans du dichlorométhane anhydre (400 mL). On a ensuite ajouté du 3,4-dihydro-2H-pyrane (12,62 g, 0,15 mol) et du toluène-4-sulfonate de pyridine (1,26 g, 5 mmol) et on a agité le mélange réactionnel
5 avec un agitateur magnétique sous une atmosphère d'azote à la température ambiante pendant une nuit. On a ajouté une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium (150 mL) et on a séparé les phases. On a ensuite extrait la phase aqueuse avec du dichlorométhane (4 x 25 mL). Les phases de dichlorométhane réunies ont été lavées avec de l'eau (2 x 20 mL), puis séchées (MgSO₄). Le dichlorométhane a été éliminé par
10 distillation dans un évaporateur rotatif.

2-(7-Phénylhept-6-ynyloxy)tétrahydro-2H-pyrane (C4) :

On a ajouté goutte à goutte BuLi (33,3 mL, 50 mmol, 1,5 M) à une solution
15 agitée avec un agitateur magnétique de phénylacétylène (5,11 g, 50 mmol) dans du tétrahydrofurane anhydre (200 mL) à 0°C, sous une atmosphère d'azote. Après avoir ajouté la totalité du BuLi, on a agité le mélange réactionnel à 0°C pendant 30 minutes. On a ajouté goutte à goutte une solution de 2-(5-iodopentyloxy)tétrahydro-2H-pyrane (9) (14,91 g, 50 mmol) dans du tétrahydrofurane anhydre (100 mL) à 0°C. A l'issue de
20 l'addition, on a laissé le mélange réactionnel revenir à la température ambiante pour pouvoir le porter au reflux pendant une nuit. La réaction a été surveillée par chromatographie sur couche mince (CCM). Quand la totalité du matériau de base a été transformée, on a ajouté de l'eau (300 mL) et on a extrait la phase aqueuse avec de l'éther de pétrole (point d'ébullition 40-60°C) (6 x 50 mL). Les phases organiques
25 réunies ont été lavées avec de l'eau (4 x 25 mL) et séchées (MgSO₄). L'éther de pétrole a été éliminé par distillation dans un évaporateur rotatif, ce qui a conduit à 11,6 g (85 %). La RMN a mis en évidence un produit pur, et il n'a donc pas été nécessaire de réaliser une purification plus poussée.

7-Phénylhept-6-yn-1-ol (C5) :

On a ajouté du toluène-4-sulfonate de pyridine (0,75 g, 3 mmol) à une solution agitée avec un agitateur magnétique de 2-(7-phénylhept-6-ynyloxy)tétrahydro-2H-pyrane (7) (13,62 g, 50 mmol) dans du méthanol anhydre (300 mL). On a agité le mélange réactionnel à 55°C et on a surveillée la réaction par CCM. Quand la totalité du matériau de base a été transformée, on a éliminé le méthanol par distillation dans un évaporateur rotatif et on a ajouté de l'eau (200 mL) au résidu. La phase aqueuse a été extraite avec un mélange éther de pétrole (point d'ébullition 40-60°C) /Et₂O 1:1 (5 x 50 mL). Les phases organiques réunies ont été lavées avec de l'eau (2 x 20 mL) et séchées (MgSO₄). Une distillation dans un évaporateur rotatif a conduit à 9,1 g (97 %) d'une huile visqueuse jaune. La CCM et la RMN ont mis en évidence un produit pur.

Acide 7-phénylhept-6-ynoïque (C6) :

On a ajouté lentement goutte à goutte, du réactif de Brown à base d'acide chromique (133 mL, 88 mmol, 0,66 M) à une solution agitée avec un agitateur magnétique de 7-phénylhept-6-yn-1-ol (6) (7,53 g, 40 mmol) dans de l'acétone (400 mL) à 0°C. Après avoir ajouté l'acide chromique, on a agité le mélange réactionnel pendant 1 heure à 0°C, puis à la température ambiante jusqu'à ce que la totalité du matériau de base ait été transformée, selon les indications de la CCM. On a ajouté de l'eau (300 mL) et on a ensuite extrait la phase aqueuse avec un mélange éther de pétrole (point d'ébullition 40-60°C)/Et₂O 1:1 (6 x 50 mL). Les phases organiques réunies ont été lavées avec de l'eau (2 x 25 mL) et séchées (MgSO₄). Une distillation dans un évaporateur rotatif a conduit à 7,3 g (90 %) d'une huile visqueuse jaune pâle, qui a cristallisé au repos. La CCM et la RMN ont mis en évidence un produit pur.

25

Chlorure de 7-phénylhept-6-ynoyle (C7) :

Un mélange agité avec un agitateur magnétique d'acide 7-phénylhept-6-ynoïque (5) (4,05 g, 20 mmol) et de chlorure de thionyle (7,14 g, 60 mmol) a été porté au reflux (100°C) pendant 2 heures. L'excès de chlorure de thionyle a été éliminé dans un

évaporateur rotatif, ce qui a conduit à 3,7 g (85 %) d'une huile marron. La CCM et la RMN ont mis en évidence un produit pur.

Fluorure de 7-phénylhept-6-ynoyle (C8) :

- 5 Un mélange agité avec un agitateur magnétique d'acide 7-phénylhept-6-ynoïque (5) (4,05 g, 20 mmol) et de fluorure de thionyle (5,16g, 60 mmol) a été porté au reflux (100°C) pendant 2 heures. L'excès de fluorure de thionyle a été éliminé dans un évaporateur rotatif.

10 Vanillylamine (C9) :

La vanillylamine a été synthétisée à l'échelle de 100 mmol de la manière décrite dans Kaga, H., Miura, M. et Kazuhiko, O. J. Org. Chem. 1989, 54, 3477.

4-Hydroxy-3-méthoxylbenzylamide d'acide 7-phénylhept-6-ynoïque (phénylcapsaïcine)

15 (C10) :

- On a ajouté goutte à goutte une solution de chlorure de 7-phénylhept-6-ynoyle (3) (10 mmol, 2,21 g) dans Et₂O anhydre (25 mL) à une suspension de vanillylamine (2) (3,06 g, 20 mmol) dans Et₂O anhydre (75 mL), sous une atmosphère d'argon. Le mélange réactionnel a été porté au reflux jusqu'à ce que la CCM indique que les matériaux de base avaient été transformés. L'éther diéthylique a été éliminé dans un évaporateur rotatif, ce qui a conduit à 2,9 g (86 %) d'une huile visqueuse jaune qui a cristallisé au repos. La CCM et la RMN ont mis en évidence un produit pur.
- 20

Composés acrylates (monomères)

- 25 A1 : CH₂=CFCOOCH₂CH₂C₈F₁₇
 A2 : CH₂=CFCOO(CH₂)₃Si(OCH₃)₃
 A3 : CH₂=CFCOOCH₂CH₂(CF₂)₆CF(CF₃)₃
 A4 : CH₂=CHCOOCH₂CH₂OH
 A5 : CH₂=CFCOOCH₂CH₂C₈F₁₇



Solvants

- 5 Des solvants sont à titre d'exemple le hexafluorure de Xylène, le trichloro éthane, l'acétone.

Initiateur de polymérisation

- 10 A titre d'initiateur de polymérisation des monomères, on peut citer l'azo-bis-isobutyronitrile et le peroxide de benzoyle.

Agent de réticulation

- Colonate EH ® de Nippon Polyurethane Kabushiki Kaisha ou Melan 28 de Hitaschi Kasei Kabushiki Kaisha
- 15

Cations métalliques

- Des sels d'argent et de cuivre solubles ou dispersibles ont été utilisés, tels que par exemple sous forme de sels nitrates. Les sels sont avantageusement dissous dans un solvant organique, par exemple de l'acétone.
- 20

Préparation des mélanges de base pour les peintures selon l'invention

- Des peintures selon l'invention ont été préparées en utilisant les monomères A1 à A7, soit pour préparer une solution contenant des copolymères. La préparation des copolymères est par exemple effectuée en utilisant la procédure décrite à l'exemple 2 du
- 25 document EP337474.

Les peintures suivantes ont été préparées en utilisant 66g de composés suivants dans ledit exemple 2 de EP337474.

Peinture	monomères utilisées
P1	40g A1 + 26 g A2
P2	30g A1 + 15g A2 + 11g A3
P3	30g A1 + 20g A2 + 6g A4
P4	40g A5 + 16g A7
P5	40g A1 + 10g A2 + 6g A5
P6	40g A6 + 16g A7
P7	Intersleek 900 de AKZO NOBEL
P8	Interspeed 564 de AKZO NOBEL

- 5 On a ajouté aux peintures de base P1 à P8, un ou des composés de capsaïcine C1 à C10 dissous dans un diluant (International n°3).

- 10 La quantité de solution de capsaïcine(s) ajoutée a été calculée pour que le revêtement sec (après élimination des solvants ou diluants) contiennent dans une série de formes de réalisation 0,4% en poids de capsaïcine(s) et dans une autre série de formes de réalisation 0,8% en poids de capsaïcine(s).

- 15 La quantité de nitrate d'argent et/ou de nitrate de cuivre ajoutée à la peinture a été déterminée pour que la teneur en Ag et en Cu dans le revêtement sec soit respectivement de 5ppm Ag et de 20ppm Cu.

Les mélanges suivants ont ainsi été préparés :

Formes de réalisation contenant 0,4% en poids de capsaïcine (par rapport au produit sec), réalisées avec les différentes peintures de base P1 à P8

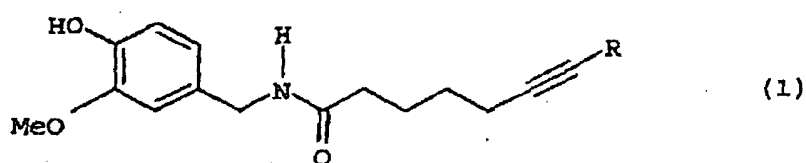
Mélange à partir d'une peinture de base choisie parmi P1 à P8, et leur mélanges	capsaïcine ou mélange de capsaïcines (0,4% en poids par rapport au poids sec)	cation cuivre 20 ppm	cation argent 5 ppm
M1	C3		oui
M2	C3	oui	
M3	mélange 50% en poids C1 + 50% en poids C2		
M4	mélange 50% en poids C2 + 50% en poids C9		
M5	mélange 75% en poids C3 + 25% en poids C8		
M6	mélange 50% en poids C1 + 50% en poids C2	oui	oui
M7	mélange 50% en poids C2 + 50% en poids C9		oui
M8	mélange 50% en poids C2 + 50% en poids C9	oui	
M9	mélange 75% en poids C3 + 25% en poids C8	oui	
M10	mélange 75% en poids C3 + 25% en poids C8		oui
M11	C3		

Formes de réalisation contenant 0,8% en poids de capsaïcine (par rapport au produit sec), réalisées avec les différentes peintures de base P1 à P8

Mélange à partir d'une peinture de base choisie parmi P1 à P8, et leur mélanges	capsaïcine ou mélange de capsaïcines (0,8% en poids par rapport au poids sec)	cation cuivre 20 ppm	cation argent 5 ppm
M1	C3		oui
M2	C3	oui	
M3	mélange 50% en poids C4 + 50% en poids C5		
M4	mélange 50% en poids C4 + 50% en poids C6		
M5	mélange 75% en poids C3 + 25% en poids C7		
M6	mélange 50% en poids C1 + 50% en poids C8	oui	oui
M7	mélange 50% en poids C1 + 50% en poids C9		oui
M8	mélange 50% en poids C1 + 50% en poids C9	oui	
M9	mélange 75% en poids C3 + 25% en poids C10	oui	
M10	mélange 75% en poids C3 + 25% en poids C10		oui
M11	C3		

Revendications

- 5 1. Peinture répulsive pour les micro-organismes comprenant
 (a) un premier composé de formule générale (1) :



- dans laquelle R représente un substituant choisi dans le groupe constitué par les groupes alkyle, trifluorométhyle, cycloalkyle, phényle ou un atome d'halogène ;
- 10 lorsque ledit substituant R contient une chaîne carbonée, elle peut être linéaire ou ramifiée, et éventuellement substituée en outre par un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, allyle, aryle, alcoxy, aryloxy, alcanoyle, aroyle, amino, alkylthio, arylthio, cyano, cycloalkyle, cycloalcényle, halo, hydroxy, oxo, nitro, trifluorométhyle,
- 15 (b) au moins un additif choisi parmi un polymère ou copolymère fluoré ou un ou des monomères pour former par polymérisation ledit polymère ou copolymère fluoré, un cation métallique choisi parmi le Cu, Ag, Au et le Pt, un composé de formule générale (1) différent dudit premier composé, et des mélanges de tels additifs .
- 20 2. Peinture suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un composé de formule (1) comprenant au moins un atome de fluor.

3. Peinture suivant la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un polymère ou copolymère fluoré ou un ou des monomères pour former par
- 25 polymérisation ou copolymérisation ledit polymère ou copolymère fluoré, ledit polymère ou copolymère fluoré étant un polymère du type acrylate ou méthacrylate contenant des structures unitaires de formule générale (2) :

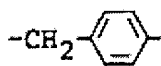


dans laquelle X est un atome de fluor,

5 Y est un groupe alkylène ayant 1 à 3 atomes de carbone, ou
un groupe $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(R)}\text{SO}_2-$ avec R un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou

un groupe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ})\text{CH}_2-$ avec Z un atome d'hydrogène ou un groupe acétyle, ou

10 un groupe de formule :



et Rf est un groupe fluoroalkyle ayant 6 à 15 atomes de carbone ou un groupe fluoroalkyle ayant 5 à 21 atomes de carbone et contenant 1 à 5 atomes d'oxygène dans le cycle carboné à condition que les atomes d'oxygène ne soient pas adjacents l'un à l'autre.

15

4. Composition suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient moins de 0,5% en poids, avantageusement moins de 0,1% en poids, de préférence de 50ppb à 500ppb de cation métallique choisi parmi le

20 Cu, Ag, Au et le Pt.

5. Peinture suivant la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient :

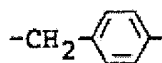
- au moins un polymère ou copolymère fluoré ou un ou des monomères pour former par polymérisation ou co-polymérisation ledit polymère ou copolymère fluoré, ledit

polymère ou copolymère fluoré étant un polymère du type acrylate ou methacrylate contenant des structures unitaires de formule générale (2)



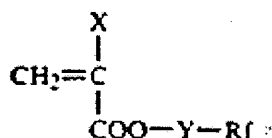
dans laquelle X est un atome de fluor,

- 5 Y est un groupe alkylène ayant 1 à 3 atomes de carbone, ou
un groupe $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{SO}_2-$ avec R un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou
un groupe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ})\text{CH}_2$ avec Z un atome d'hydrogène ou un groupe acétyle, ou
10 un groupe de formule :



- et Rf est un groupe fluoroalkyle ayant 6 à 15 atomes de carbone ou un groupe fluoroalkyle ayant 5 à 21 atomes de carbone et contenant 1 à 5 atomes d'oxygène dans le cycle carboné à condition que les atomes d'oxygène ne soient pas adjacents l'un à l'autre, et
15 - de 50ppb à 0,5% en poids, avantageusement moins de 0,1% en poids, de préférence de 50ppb à 500ppb de cation métallique choisi parmi le Cu, Ag, Au et le Pt.

6. Peinture suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un acrylate ou méthacrylate contenant du fluor de
20 formule générale :



dans laquelle X est un atome de fluor,

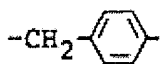
Y est un groupe alkylène ayant 1 à 3 atomes de carbone, ou

un groupe $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(R)SO}_2-$ avec R un groupe alkyle ayant de 1 à

5 4 atomes de carbone, ou

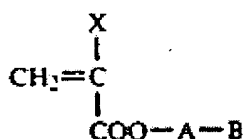
un groupe $-\text{CH}_2\text{CH(OZ)CH}_2-$ avec Z un atome d'hydrogène ou un groupe acétyle, ou

un groupe de formule :

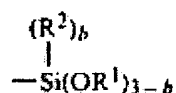


- 10 et Rf est un groupe fluoroalkyle ayant 6 à 15 atomes de carbone ou un groupe fluoroalkyle ayant 5 à 21 atomes de carbone et contenant 1 à 5 atomes d'oxygène dans le cycle carboné à condition que les atomes d'oxygène ne soient pas adjacents l'un à l'autre, et
- une quantité efficace d'un initiateur de photopolymérisation ou d'un initiateur de
- 15 polymérisation.

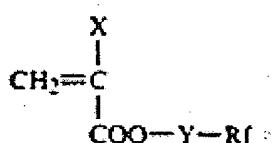
7. Peinture suivant la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un ou des monomères de formule :



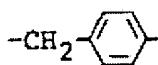
- avec X un atome d'hydrogène, de fluor, de chlore, ou un groupe méthyle, A est un groupe $-(\text{CH}_2)_a-$ avec a égal à 0 ou à un entier de 1 à 4, et B est un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe époxy, un groupe $-\text{NHCH}_2\text{OH}$, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et ayant comme substituant au moins un groupe choisi parmi un
- 5 groupe hydroxy, des atomes d'halogène ou un groupe de formule :



- avec R^1 et R^2 identiques ou différents représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et b est 0 ou un nombre entier de 1 à 3.
- 10 8. Peinture suivant la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un premier acrylate ou méthacrylate contenant du fluor de formule :

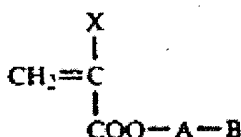


- dans laquelle X est un atome de fluor,
- Y est un groupe alkylène ayant 1 à 3 atomes de carbone, ou
- 15 un groupe $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{SO}_2-$ avec R un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou
- un groupe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ})\text{CH}_2-$ avec Z un atome d'hydrogène ou un groupe acétyle, ou
- un groupe de formule :



et Rf est un groupe fluoroalkyle ayant 6 à 15 atomes de carbone ou un groupe fluoroalkyle ayant 5 à 21 atomes de carbone et contenant 1 à 5 atomes d'oxygène dans le cycle carboné à condition que les atomes d'oxygène ne soient pas adjacents l'un à l'autre,

- 5 - un deuxième acrylate ou méthacrylate de formule

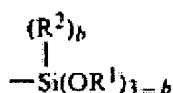


avec X : un atome d'hydrogène, de fluor, de chlore, ou un groupe méthyle,

A est un groupe $-(\text{CH}_2)_a-$ avec a égal à 0 ou à un entier de 1 à 4, et

B est un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe époxy,, un groupe

- 10 -NHCH₂OH, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et ayant comme substituant au moins un groupe choisi parmi un groupe hydroxy, des atomes d'halogène ou un groupe de formule :



avec R¹ et R² identiques ou différents représentant un atome d'hydrogène ou un groupe

- 15 alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et b est 0 ou un nombre entier de 1 à 3, et

- une quantité efficace d'un initiateur de photopolymérisation ou d'un initiateur de polymérisation,

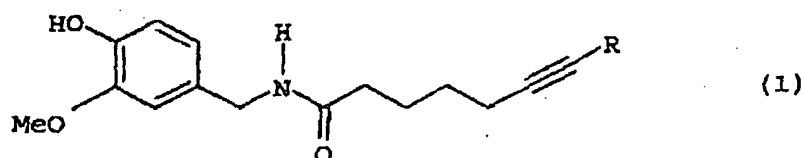
dans laquelle le rapport en poids premier acrylate ou méthacrylate / deuxième acrylate ou méthacrylate est compris entre 1 et 20, avantageusement entre 1,1 et 10 .

20

9. Peinture suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient une quantité efficace d'au moins un agent de réticulation et/ou d'un accélérateur de réticulation.

10. Peinture suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend :

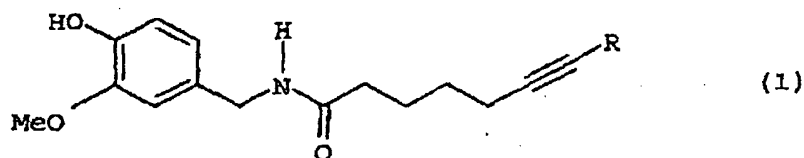
(a) un premier composé de formule générale (1),



dans laquelle R représente un substituant choisi dans le groupe constitué par les groupes alkyle, trifluorométhyle, cycloalkyle, phényle ou un atome d'halogène ; lorsque ledit substituant R contient une chaîne carbonée, elle peut être linéaire ou ramifiée, et éventuellement substituée en outre par un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, allyle, aryle, alcoxy, aryloxy, alcanoyle, aroyle, amino, alkylthio, arylthio, cyano, cycloalkyle, cycloalcényle, halo, hydroxy, oxo, nitro, trifluorométhyle, et

10

(b) un deuxième composé de formule générale (1),

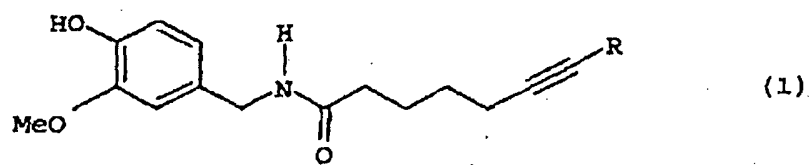


dans laquelle R représente un substituant choisi dans le groupe constitué par les groupes alkyle, trifluorométhyle, cycloalkyle, phényle ou un atome d'halogène ; lorsque ledit substituant R contient une chaîne carbonée, elle peut être linéaire ou ramifiée, et éventuellement substituée en outre par un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, allyle, aryle, alcoxy, aryloxy, alcanoyle, aroyle, amino, alkylthio, arylthio, cyano, cycloalkyle, cycloalcényle, halo, hydroxy, oxo, nitro, trifluorométhyle,

15

20 dans lequel le deuxième composé de formule (1) est différent du premier composé de formule 1, et dans lequel le rapport en poids premier composé de formule (1)/ deuxième composé de formule (1) est compris entre 1 : 20 et 20:1, avantageusement entre 1:10 et 10:1.

25 11. Peinture suivant la revendication précédente, caractérisée en ce que le premier composé et le deuxième composé de formule générale

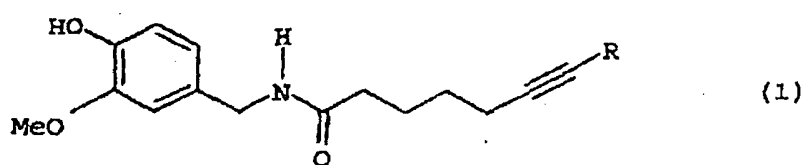


comprend au moins un atome de fluor.

- 5 12. Bateau ou installation marine dont une ou des parois sont munies d'une couche de peinture selon l'une quelconque des revendications, ladite couche étant polymérisée et/ou réticulée.

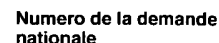
Peinture répulsive à base de dérivés de capsaïcine

- 5 Peinture répulsive pour les micro-organismes comprenant
(a) un premier composé de formule générale (1),



et

- 10 (b) au moins un additif choisi parmi un polymère, un cation métallique choisi parmi le Cu, Ag, Au et le Pt, un composé de formule générale (1) différent dudit premier composé, et des mélanges de tels additifs .



établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

BO 10121
BE 201000754

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X,D	WO 2005/025314 A1 (AXIMED AS [NO]; HELSING TORSTEN [NO]; BAKSTAD EINAR [NO]) 24 mars 2005 (2005-03-24)	1,10-12	INV. C09D5/16
Y	* page 10, ligne 1 - page 14, ligne 19 * * pages 1, 6-9; revendications 1, 6-9 *	1-9,12	
Y	EP 0 337 474 A2 (DAIKIN IND LTD [JP]) 18 octobre 1989 (1989-10-18) * page 2, ligne 30 - page 6, ligne 8 * * exemples 2, 3 * * revendications 1-8 *	1-9,12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C09D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 juillet 2011		Mayer, Anne	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 10121
BE 201000754

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27-07-2011

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005025314	A1	24-03-2005	AT 377947 T	15-11-2007
			AU 2004271873 A1	24-03-2005
			BR PI0414280 A	07-11-2006
			CN 1849068 A	18-10-2006
			DE 602004010164 T2	25-09-2008
			DK 1670310 T3	25-03-2008
			EP 1670310 A1	21-06-2006
			ES 2297477 T3	01-05-2008
			HK 1095065 A1	27-03-2009
			HR 20080063 T3	31-05-2008
			IL 173981 A	16-06-2010
			JP 4533383 B2	01-09-2010
			JP 2007505104 A	08-03-2007
			KR 20070000391 A	02-01-2007
			NZ 545537 A	25-06-2010
			PT 1670310 E	14-02-2008
			US 2007167524 A1	19-07-2007
EP 0337474	A2	18-10-1989	DE 68916996 D1	01-09-1994
			DE 68916996 T2	16-03-1995
			JP 2028270 A	30-01-1990
			JP 2595678 B2	02-04-1997
			US 5081165 A	14-01-1992



OPINION ÉCRITE

Dossier N° BO10121	Date du dépôt (jour/mois/année) 24.12.2010	Date de priorité (jour/mois/année)	Demande n° BE201000754
Classification internationale des brevets (CIB) INV. C09D5/16			
Déposant aXichem AB			

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- ☒ Cadre n° I Base de l'opinion
- ☐ Cadre n° II Priorité
- ☐ Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- ☐ Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- ☒ Cadre n° V Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- ☐ Cadre n° VI Certains documents cités
- ☐ Cadre n° VII Irrégularités dans la demande
- ☒ Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

Examineur Mayer, Anne

OPINION ÉCRITE

Demande n°

BE201000754

Cadre n° I Base de l'opinion

1. Cette opinion a été établie sur la base des revendications déposées avant le commencement de la recherche.
2. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande, le cas échéant, cette opinion a été effectuée sur la base des éléments suivants :
 - a. Nature de l'élément:
 - ☐ un listage de la ou des séquences
 - ☐ un ou des tableaux relatifs au listage de la ou des séquences
 - b. Type de support:
 - ☐ sur papier
 - ☐ sous forme électronique
 - c. Moment du dépôt ou de la remise:
 - ☐ contenu(s) dans la demande telle que déposée
 - ☐ déposé(s) avec la demande, sous forme électronique
 - ☐ remis ultérieurement
3. ☐ De plus, lorsque plus d'une version ou d'une copie d'un listage des séquences ou d'un ou plusieurs tableaux y relatifs a été déposée, les déclarations requises selon lesquelles les informations fournies ultérieurement ou au titre de copies supplémentaires sont identiques à celles initialement fournies et ne vont pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée initialement, selon le cas, ont été remises.
4. Commentaires complémentaires :

Cadre n° V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui :	Revendications	2-11
	Non :	Revendications	1, 12
Activité inventive	Oui :	Revendications	
	Non :	Revendications	1-12
Possibilité d'application industrielle	Oui :	Revendications	1-12
	Non :	Revendications	

2. Citations et explications**voir feuille séparée**

Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

voir feuille séparée

Ad point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle ; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence aux documents suivants :

- D1 WO 2005/025314 A1 (AXIMED AS [NO]; HELSING TORSTEN [NO]; BAKSTAD EINAR [NO]) 24 mars 2005 (2005-03-24)
- D2 EP 0 337 474 A2 (DAIKIN IND LTD [JP]) 18 octobre 1989 (1989-10-18)

1 NOUVEAUTÉ ET INVENTIVITÉ

La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet des revendications 1 et 12 n'étant pas nouveau et l'objet des revendications 1-12 n'impliquant pas d'activité inventive.

[1.1 Le document D1 divulgue les dérivés de capsaïcine alcynes de formule (1) et leur utilisation dans les peintures répulsives pour les micro-organismes, en particulier pour application sur des bateaux ou installations marines (revendications 1 et 6-9). Dans un mode de réalisation, il est mentionné la combinaison de deux ou plus de composés de formule (1), qui implicitement sont différents.

L'objet des revendications 1 et 12 n'est donc pas nouveau.

1.2 Le document D1 est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 dans le cas d'un additif (b) de type polymère fluoré et divulgue la peinture déjà décrite ci-dessus.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 diffère de cette peinture répulsive pour les micro-organismes connue en ce que la peinture comprend en outre un polymère ou copolymère fluoré ou un ou des monomères pour former par polymérisation ledit polymère ou copolymère fluoré; il est donc nouveau.

Aucun effet technique lié à cette caractéristique distinctive n'est mentionné dans la présente demande et il n'y a pas d'exemples comparatifs qui pourraient montrer l'effet de cette caractéristique. Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme de fournir une alternative aux peintures répulsives de D1 ayant des propriétés similaires.

La solution proposée dans la revendication 1 de la présente demande ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive pour les motifs suivants : les polymères ou copolymères fluorés tels que décrits dans la présente demande sont

déjà décrits dans le document D2 (revendications 1 à 8 et exemples 2-5) comme fournissant eux-même une propriété répulsive à la peinture. L'homme du métier aurait donc combiné les enseignements de D2 à la peinture répulsive selon D1 dans l'espoir d'ajouter les effets des deux peintures répulsives sans faire preuve d'esprit inventif.

1.3 Le même raisonnement s'applique mutatis mutandis à l'objet de la revendication indépendante correspondante 12, concernant un bateau ou une installation marine revêtu d'une peinture répulsive, qui n'est donc pas considéré comme inventif.

1.4 Les revendications dépendantes 2-11 ne contiennent pas de caractéristiques qui satisfassent aux exigences d'activité inventive en étant combinées aux caractéristiques de l'une quelconque des revendications auxquelles lesdites revendications dépendantes est sont liées, voir les documents D1 et D2 et les passages cités dans le rapport de recherche.

Ad point VIII

Certaines observations relatives à la demande

2 La revendication 1 n'est pas claire.

2.1 La formulation de la revendication 1 ne satisfait pas à l'exigence de clarté. En effet, l'additif (b) semble pouvoir être :

- un polymère ou copolymère fluoré ou un des monomères pour former celui-ci,
- un cation métallique,
- un composé de formule générale (1) différent dudit premier composé, ou
- des mélanges de tels additifs.

Or cette formulation ne se fonde pas sur la description, étant donné que sa portée est plus large que celle qui est justifiée par la description et les exemples qui définissent (b) comme :

- un polymère ou copolymère fluoré ou un des monomères pour former celui-ci,
- un polymère ou copolymère fluoré ou un des monomères pour former celui-ci et un cation métallique;
- un polymère ou copolymère fluoré ou un des monomères pour former celui-ci et un composé de formule générale (1) différent dudit premier composé.

Il ressort donc de la description et des exemples que le polymère ou copolymère fluoré ou un des monomères pour former celui-ci est essentiel à la définition de l'invention.

La revendication indépendante 1 ne comporte pas cette caractéristique et ne satisfait donc pas à l'exigence de clarté, à savoir qu'une revendication indépendante doit contenir toutes les caractéristiques techniques essentielles à la définition de l'invention.

2.2 Les exemples de peinture divulgués à la page 20 et 21 de la demande ne satisfont pas à la définition de la revendication 1, puisque les composés C1-C9 ne sont pas des dérivés de capsaïcine selon l'invention mais plutôt les produits d'étape réactionnels utilisés pour obtenir la phénylcapsaïcine de formule (1).

D'autre part, les composés acrylates A1 et A5 ainsi que A2 et A7, respectivement, représentent un seul et même composé.