

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2 924 715**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **07 08516**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 G 83/00** (2006.01), C 08 G 63/00, 69/00, C 08 L  
101/06, A 61 K 8/84, A 61 Q 1/00, 5/00

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 06.12.07.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 12.06.09 Bulletin 09/24.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE Société anonyme*  
— FR et *CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.)* — FR.

⑦② Inventeur(s) : HIDALGO MANUEL, TOURNILHAC  
FRANCOIS GENES et LEIBLER LUDWIK.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

⑤④ **MATERIAU FORME DE MOLECULES ARBORESCENTES COMPORTANT DES GROUPES ASSOCIATIFS.**

⑤⑦ La présente invention se rapporte à un matériau comprenant des molécules arborescentes constituées chacune de fragments au moins bifonctionnels et de fragments au moins trifonctionnels unis les uns aux autres par des ponts ester ou thioester, seuls ou en combinaison avec des ponts amide ou urée, lesdits ponts étant formés à partir de deux fonctions portées par des fragments différents, lesdites molécules comportant, sur les fragments situés aux extrémités des arborescences, des groupes associatifs terminaux capables de s'associer les uns aux autres par des liaisons hydrogène et reliés de façon covalente aux fonctions ne participant pas auxdits ponts.

Elle se rapporte également à son procédé d'obtention, ainsi qu'à ses utilisations et aux compositions, notamment cosmétiques, renfermant ce matériau.

FR 2 924 715 - A1



**Matériau formé de molécules arborescentes comportant  
des groupes associatifs**

5 La présente invention concerne de nouveaux matériaux  
supramoléculaires.

10 Les matériaux dits supramoléculaires sont des  
matériaux constitués de composés associés par des  
liaisons non covalentes, telles que des liaisons  
hydrogène, ioniques et/ou hydrophobes. Un avantage de ces  
matériaux est que ces liaisons physiques sont  
réversibles, notamment sous l'influence de la température  
ou par l'action d'un solvant sélectif. Il est ainsi  
possible d'envisager de les utiliser dans des domaines  
15 d'application tels que les revêtements (peintures,  
cosmétiques...), les adhésifs, les colles thermofusibles  
et les peintures en poudre.

20 Certains d'entre eux possèdent en outre des  
propriétés élastomères. Contrairement aux élastomères  
classiques, ces matériaux ont l'avantage de pouvoir se  
fluidifier au-dessus d'une certaine température, ce qui  
facilite leur mise en oeuvre, notamment le bon  
remplissage des moules, ainsi que leur recyclage. Bien  
25 qu'ils ne soient pas constitués de polymères réticulés  
mais de petites molécules, ces matériaux sont, comme les  
élastomères, capables de présenter une stabilité  
dimensionnelle sur des temps très longs et de recouvrer  
leur forme initiale après de grandes déformations. Ils  
30 peuvent être utilisés pour fabriquer des joints  
d'étanchéité, des isolants thermiques ou acoustiques, des  
pneumatiques, des câbles, des gaines, des semelles de  
chaussures, des emballages, des patchs (cosmétiques ou

dermo-pharmaceutiques), des pansements, des colliers de serrage élastiques, des tubes à vide, des tubes et flexibles de transport de fluides.

5 Des matériaux supramoléculaires ont déjà été décrits par la Demanderesse.

Ainsi, le document WO 03/059964 décrit un matériau supramoléculaire obtenu en faisant réagir de l'urée sur  
10 des polyalkylène imines, des polyamines ou des polyamides qui ont en commun de renfermer des fonctions amine primaire ou secondaire libres. Le pré-polymère obtenu peut notamment porter des fonctions imidazolidone et des  
15 fonctions amine primaire ou secondaire libres susceptibles de réagir ensuite avec un halogénure d'alkyle. Les polyamides peuvent eux-mêmes être obtenus par condensation de polyamines sur des dimères et trimères d'acides gras. Ce matériau ne présente pas de propriétés élastomères.

20

Par ailleurs, le document WO 2006/016041 divulgue un matériau supramoléculaire obtenu par greffage de composés portant un groupe imidazolidone, tels que la N-aminoéthyl-2-imidazolidone (UDETA) sur un polymère tel  
25 qu'un PMMA porteur de fonctions anhydride.

Un matériau supramoléculaire élastomère est par ailleurs divulgué dans le document WO 2006/087475. Il comprend des molécules renfermant au moins trois groupes  
30 fonctionnels associatifs, tels que des groupes imidazolidone, susceptibles de former plusieurs liaisons physiques et qui peuvent être obtenus en faisant réagir

de l'urée sur le produit de la réaction d'une polyamine avec des triacides.

L'inconvénient de ces matériaux est que leur procédé  
5 de préparation nécessite l'emploi d'urée qui entraîne un  
dégagement d'ammoniac. En outre, pour obtenir un matériau  
élastomère tel que décrit dans la demande WO 2006/087475,  
il est nécessaire de maîtriser rigoureusement les  
conditions opératoires telles que la pureté des réactifs,  
10 leur ordre d'introduction, la durée et la température des  
réactions, ainsi que l'homogénéité du mélange. En  
particulier, l'oligoamidoamine dérivée d'acide gras  
obtenue par polycondensation d'une polyamine telle que le  
diéthylène triamine, DETA, ou le triéthylène tetra-amine,  
15 TETA, et d'un acide gras doit répondre à des critères  
très spécifiques en termes de pureté et de degré de  
polycondensation pour conduire à un élastomère.

La Demanderesse a maintenant mis au point de  
20 nouveaux matériaux supramoléculaires susceptibles d'être  
obtenus selon un procédé facile à mettre en oeuvre et ne  
conduisant pas à un dégagement d'ammoniac, contrairement  
aux procédés utilisant l'urée comme réactif.  
Contrairement à ceux décrits dans les documents ci-  
25 dessus, ces matériaux renferment des molécules présentant  
une structure arborescente particulière susceptible de  
leur conférer des propriétés très variées selon la  
proportion des réactifs utilisés pour leur synthèse.  
Ainsi, en fonction du nombre de fonctions réactives  
30 présentes sur les composés initiaux et du nombre de  
fonctions réactives restantes à l'issue de la première  
étape de synthèse, nombres qu'il est aisé d'ajuster par  
le choix des matières premières et par l'emploi d'un

rapport stoechiométrique approprié, on peut obtenir au choix et de façon contrôlée, un solide semi-cristallin ou amorphe, un liquide viscoélastique ou encore un matériau élastomère éventuellement thermoplastique. Plus  
5 précisément, lorsque la fonctionnalité moyenne des monomères est peu élevée, on produit des molécules essentiellement linéaires ayant un comportement viscoélastique et pouvant présenter éventuellement une phase solide semi-cristalline ou amorphe, tandis qu'on  
10 forme des réseaux comportant éventuellement une fraction insoluble et présentant des propriétés élastomères lorsque cette fonctionnalité est élevée. Il est également possible d'obtenir des matériaux présentant un compromis de propriétés telles qu'une capacité d'auto-réparation /  
15 résistance au fluage ou de fluidité / résistance à la déchirure.

Il est ainsi notamment possible d'obtenir un matériau ayant les propriétés d'un élastomère  
20 thermoplastique, c'est-à-dire d'un matériau capable, à température ambiante, de pouvoir être soumis à une déformation uniaxiale, avantageusement d'au moins 20% pendant 15 minutes, puis de recouvrer, une fois la contrainte relâchée, sa dimension initiale, avec une  
25 déformation rémanente inférieure à 5% de sa dimension initiale, et qui peut être mis ou remis en forme à haute température. Il a en outre été observé que ce matériau pouvait être auto-cicatrisant, c'est-à-dire capable, une fois coupé, déchiré ou rayé, de se réparer par simple  
30 remise en contact des surfaces fracturées sans nécessité de chauffer ni d'appliquer une pression importante ni d'effectuer une quelconque réaction chimique, le matériau ainsi réparé conservant des propriétés élastomères.

Le matériau selon l'invention peut être obtenu selon un procédé consistant à faire réagir, dans une première étape, un premier composé renfermant une proportion élevée de molécules au moins trifonctionnelles sur un second composé porteur d'un ou plusieurs groupes associatifs, dans des proportions non stoechiométriques laissant subsister des fonctions libres sur le premier composé, pour obtenir un matériau que l'on fait réagir, dans une seconde étape, avec un composé au moins bifonctionnel.

Le document WO 93/11200 décrit un adhésif thermofusible réticulable constitué d'un système à deux composants A et B, comprenant respectivement un constituant (Ab), tel qu'un polyamide à fonctions amine libres, susceptible d'être réticulé par réaction avec les fonctions époxy d'un constituant (Bb). Le polyamide peut lui-même être obtenu par réaction d'un mélange d'acides gras monomères et dimères avec un composé renfermant au moins deux groupes amino primaires. En variante, le constituant (Ab) peut être une aminoalkylimidazolidone. Un exemple de constituant (Bb) peut être l'éther diglycidyle du bisphénol A (DGEBA). Il n'est toutefois pas envisagé que le composé (Ab) puisse être un amide obtenu à partir d'acides gras trimères et d'une aminoalkylimidazolidone, de sorte que ce procédé ne permet pas d'obtenir les molécules arborescentes particulières constituant le matériau selon l'invention.

30

La présente invention a donc pour objet un matériau comprenant des molécules arborescentes constituées chacune de fragments au moins bifonctionnels et de

fragments au moins trifonctionnels unis les uns aux autres par des ponts ester ou thioester, seuls ou en combinaison avec des ponts amide ou urée, lesdits ponts étant formés à partir de deux fonctions portées par des fragments différents, lesdites molécules comportant en outre, sur les fragments situés aux extrémités des arborescences, des groupes associatifs terminaux capables de s'associer les uns aux autres par des liaisons hydrogène et reliés de façon covalente aux fonctions ne participant pas aux dits ponts.

Selon une forme d'exécution préférée de l'invention, ce matériau est susceptible d'être obtenu selon le procédé comprenant les étapes successives suivantes :

(a) la réaction d'au moins un composé au moins trifonctionnel (A) porteur de premières et secondes fonctions avec au moins un composé (B) portant, d'une part, au moins un groupe réactif susceptible de réagir avec les premières fonctions de (A) et, d'autre part, au moins un groupe associatif ;

(b) la réaction du ou des composé(s) obtenu(s) à l'étape (a) avec au moins un composé au moins bifonctionnel (C) dont les fonctions sont susceptibles de réagir avec les secondes fonctions du composé (A).

L'invention a donc également pour objet ce procédé, ainsi que le matériau susceptible d'être ainsi obtenu.

Par "arborescente", on entend selon l'invention une molécule ramifiée dont le squelette comporte au moins deux ramifications. Cette définition n'exclut pas que diverses ramifications d'une même molécule puissent se rejoindre pour former des boucles.

Il est possible qu'une fraction des molécules arborescentes selon l'invention soit insoluble à la fois dans l'eau et dans tout solvant organique.

5 Par "groupes associatifs", on entend des groupes susceptibles de s'associer les uns aux autres par des liaisons hydrogène, avantageusement par 1 à 6 liaisons hydrogène. Des exemples de groupes associatifs utilisables selon l'invention sont les groupes  
10 imidazolidinyle, triazolyle, triazinyle, bis-uréyle, uréido-pyrimidyle. On préfère que le nombre moyen des groupes associatifs terminaux par molécule du matériau soit d'au moins 3. Il est avantageusement d'au plus 6. Ceux-ci sont reliés de façon covalente à la molécule. Par  
15 "de façon covalente", on entend que les groupes associatifs sont reliés aux fonctions terminales de la molécule soit via une liaison directe soit, de préférence, via une chaîne, notamment alkylène.

20 Par "groupes réactifs" ou "fonctions", on entend des fonctions chimiques susceptibles de réagir avec d'autres fonctions chimiques pour former des liaisons covalentes, conduisant notamment à la formation de ponts ester, thioester, amide, urée ou uréthane et en particulier de  
25 ponts ester et amide. Un composé "bifonctionnel" désigne un composé portant deux fonctions réactives identiques ou différentes. Un composé "au moins trifonctionnel" désigne un composé portant au moins trois fonctions réactives identiques ou différentes.

30

Par "fragment", on entend au sens de l'invention un motif d'une molécule situé entre deux ou trois ponts tels que définis ci-dessus. Un fragment "bifonctionnel" est

susceptible d'être obtenu à partir d'un composé bifonctionnel et un fragment "trifonctionnel" est susceptible d'être obtenu à partir d'un composé trifonctionnel. Les molécules arborescentes selon l'invention comprennent des fragments au moins bifonctionnels, avantageusement bifonctionnels, et des fragments au moins trifonctionnels, avantageusement trifonctionnels.

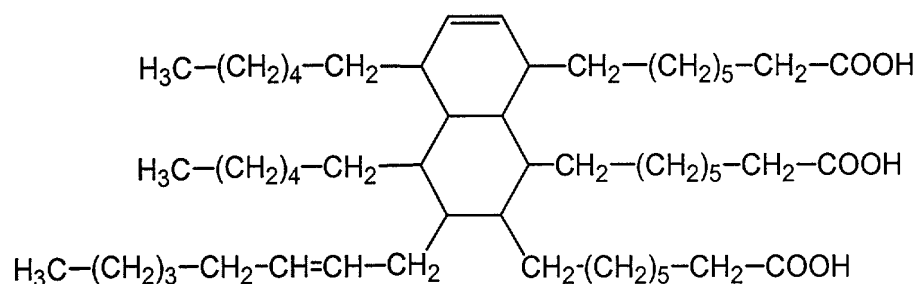
10 Le composé (A) mis en oeuvre dans la première étape du procédé selon l'invention peut en particulier porter au moins trois fonctions identiques ou différentes choisies parmi les fonctions acide, ester ou chlorure d'acyle. Il comprend avantageusement de 5 à 100, de 15 préférence de 12 à 100 et plus préférentiellement de 24 à 90 atomes de carbone.

Le composé (A) peut, dans la première étape du procédé selon l'invention, se trouver en mélange avec des 20 composés mono- et bifonctionnels, tels que des mono- et diacides, en particulier des mono- et dimères d'acides gras.

On préfère utiliser les trimères (oligomères de 3 25 monomères identiques ou différents) et mélanges de dimères et trimères d'acides gras d'origine végétale. Ces composés résultent de l'oligomérisation d'acides gras insaturés tels que : l'acide undécylénique, myristoléique, palmitoléique, oléique, linoléique, 30 linoléique, ricinoléique, eicosénoïque, docosénoïque, que l'on trouve habituellement dans les huiles de pin (Tall oil fatty acids), colza, maïs, tournesol, soja, pépins de raisin, lin, jojoba, ainsi que les acides

eicosapentaénoïque et docosahexaénoïque que l'on trouve dans les huiles de poissons.

On peut citer comme exemples de trimères d'acides gras, les composés de formules suivantes qui illustrent les trimères cycliques issus d'acides gras à 18 atomes de carbone, sachant que les composés disponibles dans le commerce sont des mélanges d'isomères stériques et d'isomères de position de ces structures, éventuellement partiellement ou totalement hydrogénés.



Trimère d'acide en C18

15

On peut ainsi utiliser un mélange d'oligomères d'acides gras contenant des dimères, trimères et monomères d'acides gras en C<sub>18</sub> linéaires ou cycliques, ledit mélange étant majoritaire en dimères et trimères et contenant un faible pourcentage (habituellement, moins de 5%) de monomères. De manière préférée, ledit mélange comprend :

• 0,1 à 40% en poids, de préférence 0,1 à 5% en poids de monomères d'acides gras identiques ou différents,

25

• 0,1 à 99% en poids, de préférence 18 à 85% en poids de dimères d'acides gras identiques ou différents, et

- 0,1 à 90% en poids, de préférence 5 à 85% en poids, de trimères d'acides gras identiques ou différents.

5 On peut citer, comme exemples de mélanges dimères/trimères d'acides gras (% en poids) :

- le Pripol® 1017 d'Uniqema, mélange de 75-80% de dimères et 18-22% de trimères avec de l'ordre de 1-3 % d'acides gras monomères,

10 • le Pripol® 1048 d'Uniqema, mélange de 50/50% de dimères/trimères,

- le Pripol® 1013 d'Uniqema, mélange de 95-98% de dimères et de 2-4% de trimères avec 0,2 % maximum d'acides gras monomères,

15 • le Pripol® 1006 d'Uniqema, mélange de 92-98% de dimères et d'un maximum de 4% de trimères avec 0,4 % maximum d'acides gras monomères,

- le Pripol® 1040 d'Uniqema, mélange de dimères et de trimères d'acide gras avec au moins 75% de trimères et moins de 1% d'acides gras monomères,

20 • l'Unidyme® 60 d'Arizona Chemicals, mélange de 33% de dimères et de 67% de trimères avec moins de 1% d'acides gras monomères,

- l'Unidyme® 40 d'Arizona Chemicals, mélange de 65% de dimères et de 35% de trimères avec moins de 1% d'acides gras monomères,

25 • l'Unidyme® 14 d'Arizona Chemicals, mélange de 94% de dimères et de moins de 5% de trimères et autres oligomères supérieurs avec de l'ordre de 1% d'acides gras monomères,

30 • l'Empol® 1008 de Cognis, mélange de 92% de dimères et de 3% d'oligomères supérieurs, essentiellement

des trimères, avec de l'ordre de 5% d'acides gras monomères,

• l'Empol® 1018 de Cognis, mélange de 81 % de dimères et de 14% d'oligomères supérieurs, dont  
5 essentiellement des trimères, avec de l'ordre de 5 % d'acides gras monomères,

• le Radiacid® 0980 d'Oleon, mélange de dimères et trimères avec au moins 70% de trimères.

10 Les produits Pripol®, Unidyme®, Empol®, et Radiacid® comprennent des monomères d'acides gras en C<sub>18</sub> et des oligomères d'acides gras correspondant à des multiples de C<sub>18</sub>.

15 Selon une variante de l'invention, au lieu de triacides, on peut utiliser comme composé (A) un composé renfermant au moins trois fonctions ester ou chlorure d'acyle.

20 A titre d'exemple d'ester, on peut citer un ester méthylique, éthylique ou isopropylique (de préférence méthylique) d'un trimère d'acide gras ou d'un mélange d'oligomères d'acides gras tels que définis ci-dessus.

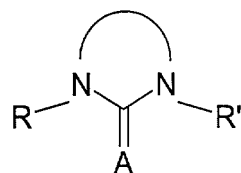
25 En variante encore, le composé (A) peut être un composé au moins trifonctionnel renfermant au moins deux fonctions différentes, choisies avantageusement parmi les fonctions acide, ester et chlorure d'acyle.

30 De son côté, le composé (B) porte au moins un groupe réactif qui peut notamment être choisi parmi les groupes amine primaire ou secondaire ou alcool. En variante, le

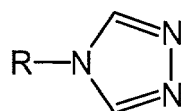
composé (B) peut porter au moins deux tels groupes identiques ou différents.

Dans le cas notamment où le groupe réactif du composé (B) est susceptible de réagir à la fois avec les premières et secondes fonctions du composé (A), on préfère que, dans la première étape du procédé selon l'invention, le rapport du nombre des groupes réactifs du composé (B) à la somme des fonctions du composé (A) aille de 0,1 à 0,8 et de préférence de 0,3 à 0,8.

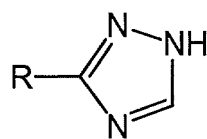
Le composé (B) peut ainsi répondre à l'une quelconque des formules (B1) à (B3) :



(B1)



(B2)



(B3)

où :

R désigne un motif contenant au moins un groupe amine primaire ou secondaire ou alcool,

R' désigne un atome d'hydrogène,

A désigne un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupement -NH, de préférence un atome d'oxygène.

Des exemples préférés de composés (B) sont la 2-aminoéthylimidazolidone (UDETA), la 1-(2-[(2-aminoéthyl)amino]éthyl)imidazolidone (UTETA), la 1-(2-{2-[(2-aminoéthylamino]éthyl}amino)éthyl)imidazolidone (UTEPA), le 3-amino-1,2,4-triazole et le 4-amino-1,2,4-triazole.

A titre d'exemple de composé susceptible d'être obtenu à l'issue de la première étape du procédé décrit ci-dessus, on peut citer :

- L'UDE 1008 issu de la réaction entre l'Empol®1008 et l'UDETA ;
- L'UDE 1060 issu de la réaction entre l'Unidyme® 60 et l'UDETA ;
- L'UDE 1060/1008 issu de la réaction entre l'Empol®1008, l'Unidyme® 60 et l'UDETA ;
- L'UDE 1017 issu de la réaction entre le Pripol® 1017 et l'UDETA ;
- L'UDE 1048 issu de la réaction entre le Pripol® 1048 et l'UDETA ;
- L'UDE 1014 issu de la réaction entre l'Unidyme® 14 et l'UDETA ;
- L'UDE 1040 issu de la réaction entre le Pripol® 1040 et l'UDETA ;
- L'UDE 0980 issu de la réaction entre le Radiacid® 0980 et l'UDETA.

Suivant l'acide gras de départ, on obtient un composé qui peut être semi-cristallin avec une température de fusion ( $T_f$ ) le plus souvent comprise entre 30 et 150°C et qui a une température de transition

vitreuse ( $T_g$ ) le plus souvent comprise entre  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

5 Ce composé est alors mis à réagir, dans la seconde  
étape du procédé selon l'invention, avec un composé au  
moins bifonctionnel (C), de telle manière que les  
fonctions de (C) réagissent avec les secondes fonctions,  
c'est-à-dire les fonctions réactives restantes, du  
composé (A). On évitera dans cette étape de se placer  
10 dans des conditions catalytiques susceptibles de conduire  
à une homopolymérisation du composé (C).

Le composé (C) porte au moins deux fonctions,  
identiques ou différentes, choisies notamment parmi les  
15 fonctions époxy, alcool et amine.

Le composé (C) est de préférence un diépoxyde. Il  
peut ainsi être choisi parmi : les bisphenol A diglycidyl  
éther, bisphenol F diglycidyl éther, le tétrabromo  
20 bisphénol A diglycidyl éther, ou les hydroquinone  
diglycidyl éther, éthylène glycol diglycidyl éther,  
propylène glycol diglycidyl éther, butylène glycol  
diglycidyl éther, néopentyl glycol diglycidyl éther, 1,4-  
butanediol diglycidyl éther, 1,6-hexanediol diglycidyl  
25 éther, cyclohexanediméthanol diglycidyl éther,  
polyéthylène glycol diglycidyl éther, polypropylène  
glycol diglycidyl éther, polytétraméthylène glycol  
diglycidyl éther, résorcinol diglycidyl éther,  
néopentylglycol diglycidyl éther, bisphenol A  
30 polyéthylène glycol diglycidyl éther, bisphénol A  
polypropylèneglycol diglycidyl éther, diglycidyl ester  
d'acide téréphtalique, les acides gras polyinsaturés  
époxydés, et limonène époxydé; et leurs mélanges.

En variante, le composé (C) peut être un polyépoxyde renfermant au moins trois fonctions époxyde, choisi par exemple parmi : le triglycidyl éther d'huile de ricin, le  
5 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)propane triglycidyl éther, le trisphénol triglycidyl éther, le glycérol tridlycidyl éther, le glycérol propoxylate triglycidyl éther, le glycérol éthoxylate triglycidyl éther, le triméthylol propane triglycidyl éther, le sorbitol polyglycidyl  
10 éther, le polyglycérol polyglycidyl éther, le pentaérythritolpolyglycidyl éther, le poly(glycidyl acrylate), le polyglycidyl méthacrylate, les acides gras polyinsaturés époxydés, les huiles végétales époxydées, les huiles de poisson époxydées et le limonène époxydé.

15

En variante encore, le composé (C) peut être un diol. Dans ce cas, le composé (C) peut être choisi parmi : l'éthylène glycol, le propylène glycol, le  
20 tétraméthylène glycol, l'hexaméthylène glycol, l'octanediol, le nonanediol, le décanediol, le diéthylène glycol, le dipropylène glycol, le triéthylène glycol, le tétraéthylène glycol, le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le polytétraméthylène glycol, les polyesters à extrémités hydroxy, polybutadiènes à  
25 extrémités hydroxy, polydiméthylsiloxanes à extrémités hydroxy, polyisobutylènes à extrémités hydroxy, les copolymères polybutadiène-co-acrylonitrile à extrémités hydroxy, les dimères diols issus d'acides gras et leurs mélanges.

30

Selon une autre possibilité, le composé (C) peut être un polyol renfermant au moins trois fonctions alcool. Des exemples de tels composés sont notamment :

les sucres tels que le sorbitol, le pentaérythritol, le triméthylolpropane, ainsi que le glycérol et ses dérivés éthoxylés et propoxylés, l'huile de ricin (castor oil) et les dimères diols issus d'acides gras tels le Pripol 2033 de Uniqema..

On comprend que le matériau selon l'invention comprend des ponts de liaison, de préférence amide, formés dans la première étape de son procédé de synthèse, par réaction des groupes réactifs (avantageusement amine primaire ou secondaire) du composé (B) avec des fonctions réactives, dites "premières fonctions" (avantageusement, des fonctions acide), du composé (A) et des ponts de liaison (avantageusement ester), formés dans la seconde étape de ce procédé, par réaction des fonctions réactives (de préférence acides) restantes, dites "secondes fonctions", du composé (A) avec des fonctions réactives (avantageusement époxy) du composé (C). Ce matériau renferme également des liaisons hydrogène entre les groupements associatifs portés par les molécules qui le constituent. La présence de ces liaisons hydrogène réversibles, susceptibles d'être rompues par une élévation de température et de se reformer à température ambiante, permet au matériau selon l'invention de présenter une faible viscosité à l'état fondu, facilitant sa mise en oeuvre, et éventuellement un grand allongement à la rupture à température ambiante, sans pour autant qu'il présente une masse moléculaire élevée.

Les molécules arborescentes constituant ledit matériau renferment une fraction soluble, ainsi qu'éventuellement une fraction insoluble, c'est-à-dire une fraction représentant de 0,1 à 90% du poids du

matériau et qui n'est soluble en aucune proportion dans aucun solvant. La masse moléculaire moyenne en nombre de la fraction soluble est de préférence comprise entre 300 et 300.000 g/mol, telle que mesurée par GPC.

5

Selon un mode de réalisation de l'invention, le nombre moyen de groupes associatifs terminaux par molécule est d'au moins 1,2, de préférence d'au moins 2, voire d'au moins 2,2.

10

On comprend par ailleurs que ce matériau peut renfermer des molécules autres que les molécules arborescentes décrites précédemment, en particulier dans le cas où le composé (A) renferme des trimères d'acides gras mélangés à des mono- et/ou dimères d'acides gras. Avantageusement, le matériau selon l'invention renferme au moins 25% et, mieux, au moins 50% en nombre desdites molécules arborescentes.

15

20

On préfère selon l'invention que ce matériau renferme également des liaisons hydrophobes intermoléculaires, avantageusement dues à des interactions entre des groupes alkyle portés par chacune des molécules arborescentes décrites précédemment. Par "alkyle", on entend au sens de l'invention des groupes latéraux ( $C_nH_{2n+1}$ ) et non pas des chaînes alkylène ( $C_nH_{2n}$ ), par exemple. De façon particulièrement préférée, chacune de ces molécules comporte des chaînes alkyle en  $C_6-C_{24}$ , avantageusement en plus grand nombre que lesdits groupes associatifs terminaux. Ils peuvent notamment être apportés par les composés (A), en particulier lorsqu'il s'agit de trimères d'acides gras.

25

30

Les composés (A), (B) et (C) décrits précédemment peuvent être introduits, dans le procédé selon l'invention, à l'état fondu ou par voie solvant.

5 Les proportions de (A), (B) et (C) utilisées dans le procédé selon l'invention déterminent les caractéristiques mécaniques du matériau selon l'invention.

10 Le matériau selon l'invention présente avantageusement des propriétés élastomères, c'est-à-dire la propriété de pouvoir être soumis à une déformation uniaxiale à température ambiante et de recouvrer, une fois cette contrainte relâchée, sa dimension initiale,  
15 avec une déformation rémanente inférieure à 5% de sa dimension initiale.

Le matériau selon l'invention peut notamment être utilisé pour fabriquer des joints d'étanchéité, des  
20 isolants thermiques ou acoustiques, des pneumatiques, de câbles, des gaines, des semelles de chaussures, des emballages, des revêtements (peintures, films, produits cosmétiques), des patchs (cosmétiques ou dermo-pharmaceutiques) ou autres systèmes de piégeage et  
25 relarguage d'actifs, des pansements, des colliers de serrage élastiques, des tubes à vide, des tubes et flexibles de transport de fluides, et d'une manière générale les pièces devant présenter de bonnes résistance à la déchirure et/ou à la fatigue, des additifs  
30 rhéologiques ou des additifs pour colles thermofusibles et adhésifs.

L'invention a donc également pour objet l'utilisation du matériau selon l'invention aux fins précitées.

5 Dans ces applications, le matériau selon l'invention peut être utilisé en tant que tel ou dans des mélanges monophasiques ou polyphasiques, avec un ou plusieurs composés tels que les coupes pétrolières, les solvants, les charges minérales et organiques, les plastifiants,  
10 les résines tackifiantes, les anti-oxydants, les pigments et/ou les colorants, par exemple, dans des émulsions, des suspensions ou des solutions

En variante, ce matériau peut être utilisé pour la  
15 fabrication d'une composition cosmétique comportant habituellement un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec les matières kératiniques.

La présente invention a donc également pour objet  
20 une telle composition cosmétique renfermant le matériau décrit précédemment ainsi qu'éventuellement au moins une huile et/ou de l'eau et/ou un alcool.

Elle a en outre pour objet l'utilisation de cette  
25 composition cosmétique pour le soin et/ou le maquillage de la peau et/ou de ses phanères (tels que les cils et les ongles) et/ou des lèvres ou encore pour le lavage, le conditionnement et/ou la mise en forme des cheveux.

30 L'invention sera mieux comprise à la lumière des exemples suivants, donnés à des fins d'illustration seulement et qui n'ont pas pour but de restreindre la

portée de l'invention, définie par les revendications annexées.

#### EXEMPLES

5

#### Exemple 1 : Préparation d'un matériau selon l'invention

10 Dans un réacteur en verre de 4 litres muni d'une agitation mécanique, d'une sonde de température, d'une arrivée d'azote via un tube plongeur, d'une ampoule de coulée, d'un Dean Stark surmonté par un condenseur et d'un chauffe-ballon, on a introduit 1300 g d'un trimère d'acides gras (Pripol<sup>®</sup> 1040, indice d'acide=188 (mg de  
15 KOH/g), soit 4.36 mol de fonctions acide). On a introduit dans l'ampoule de coulée 299 g de 2-aminoéthylimidazolinone (UDETA, indice d'alcalinité=7,3 meq/g soit 2.18 mol, 0.5 équivalent) à l'état fondu. On a chauffé le réacteur à 80°C, puis sous agitation et sous flux  
20 d'azote, on a coulé l'UDETA sur une période de 10 minutes. On a monté progressivement la température à 180°C sur une période de 4 heures, puis on a laissé réagir 2 heures à 180°C. La quantité d'eau récupérée était de 39 g (2.18 mol). On a laissé refroidir à 130°C  
25 pour récupérer 1475 g d'un liquide visqueux marron qui se solidifiait à température ambiante. L'indice d'acide (mg KOH/g de produit nécessaires à neutraliser les groupes acides) du produit obtenu était de 67.5 mg de KOH/g.

30

On a alors placé 7.5g de ce produit dans un gobelet en PTFE de diamètre 5 cm, avec 1.73g d'Araldite<sup>®</sup> LY556 (prépolymère époxy DGEBA avec un nombre moyen de groupements hydroxyle par molécule de  $n=0.15$  soit une

masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n=382.6$ ). Après échauffement du gobelet à 150°C, le mélange a été homogénéisé à l'aide d'une spatule puis versé dans un moule en PTFE de diamètre 8 cm, maintenu 1 heure à 150°C  
5 puis 48 heures à 125°C. Le moule a alors été refroidi jusqu'à température ambiante. Après démoulage, on a obtenu un film flexible de matériau dit RH-4, d'épaisseur environ 1mm au centre. Après découpage à l'aide d'une  
10 lame de rasoir, on a constaté que ce film se réparait spontanément lorsque les morceaux étaient remis en contact dans un délai de moins d'une heure.

**Exemple 2 : Préparation d'un matériau selon l'invention**

15 Le mode opératoire était le même que dans l'exemple 1 en utilisant 1625 g de Pripol<sup>®</sup> 1040 (indice d'acide=188 mg de KOH/g, soit 5,46 mol de fonctions acide) et 224.4 g d'UDETA (1.64 mol, 0.3 équivalent). On a récupéré 26.5 g  
20 d'eau (1.64 mol) et 1770 g d'un liquide visqueux marron qui solidifiait à température ambiante. L'indice d'acide du produit était de 105.8 mg de KOH/g.

On a alors placé 7.75g de ce produit dans un moule  
25 en PTFE de diamètre 8 cm, avec 2.8 g d'Araldite<sup>®</sup> LY556. Après échauffement du moule à 150°C, le mélange a été homogénéisé à l'aide d'une spatule, maintenu 1 heure à 150°C puis 48 heures à 125°C. Le moule a alors été refroidi jusqu'à température ambiante. Après démoulage,  
30 on a obtenu un film flexible ayant une épaisseur d'environ 1.5mm au centre. Après découpage à l'aide d'une lame de rasoir, on a constaté que ce film se réparait

spontanément lorsque les morceaux étaient remis en contact dans un délai de moins d'une heure.

5        **Exemple 3 : Préparation d'un matériau selon l'invention**

10        Dans un ballon tricol de 50 ml équipé d'un agitateur magnétique chauffant, d'une arrivée de gaz et d'un raccord permettant la mise sous vide, on a versé 5.62 g de mélange dimère/trimère d'acide Unidyme<sup>®</sup> 60, et 1.40 g de 2-aminoéthylimidazolidinone (UDETA) de pureté molaire supérieure à 95%. On a chauffé le mélange, balayé par un flux d'azote, à 180°C pendant 12 heures. Régulièrement, on a appliqué un vide léger avec une trompe à eau afin d'éliminer l'eau dissoute dans le milieu. Le mélange liquide a été refroidi à 150°C, on a alors ajouté 1.91 g de résine époxy Araldite<sup>®</sup> LY556. Après 45 min de séjour à 150°C, le mélange a été coulé dans un moule en PTFE de diamètre 8 cm et placé à l'étuve à 125°C pendant 48 heures.

L'échantillon obtenu après démoulage se présentait sous la forme d'un film élastique de 1.6 mm d'épaisseur.

25        **Exemple 4 : Essais mécaniques**

30        Des éprouvettes en forme d'haltères aux dimensions suivantes: longueur totale: 35 mm, largeur totale: 6.5 mm, longueur de la zone centrale: 10 mm, largeur de la zone centrale: 2 mm, épaisseur: 1.6 mm, ont été obtenues par poinçonnage à l'aide d'un emporte-pièce du film obtenu à l'Exemple 3.

- Les tests de traction ont été réalisés à 25°C à l'aide d'une machine de traction Instron®, équipée d'un capteur de force de 10 N, à la vitesse de 2mm/min Ils ont donné les résultats suivants:

5            Déformation à la rupture: 427 %  
              Contrainte à la rupture: 0.65 MPa

- En utilisant la même machine, un test de fluage a été réalisé à 25°C comme suit: l'éprouvette a été marquée de deux traits de part et d'autre de la zone centrale, l'image de l'éprouvette a été enregistrée à l'aide d'un scanner avec une résolution de 600 dpi et la distance entre les deux traits a été mesurée sur l'image, puis l'éprouvette a été soumise à un allongement à la vitesse de 2mm/min jusqu'à une déformation de 200%. Ensuite, la déformation de 200% a été maintenue pendant 1 heure. Après quoi, l'éprouvette a été détachée des mors puis laissée au repos pendant 12 heures à 25°C. La distance entre les deux traits a alors été de nouveau mesurée de la même manière que précédemment.

Distance entre traits avant allongement : 12.5 mm

Distance entre traits après allongement : 12.9 mm  
soit une déformation rémanente de 3%.

- Des tests d'auto-réparation à 25°C ont été réalisés comme suit: l'éprouvette a d'abord été coupée en son centre à l'aide d'une lame de rasoir. Après un temps t1, les deux surfaces ont été remises en contact manuellement. On a constaté qu'elles adhéraient aussitôt l'une à l'autre. L'éprouvette a alors été laissée au repos pendant un temps t2. Après quoi, un test de traction jusqu'à rupture a été réalisé dans les conditions mentionnées plus haut.

On a enregistré les résultats suivants:

Echantillon	t1 (min)	t2 (min)	Contrainte maximale avant rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
1	10	1	0.10	189
2	10	3	0.16	234
3	10	14	0.19	280

5 Cet exemple montre qu'après autoréparation, l'échantillon était de nouveau capable de supporter des déformations considérables avant rupture. Cet exemple montre aussi que la qualité de l'autoréparation s'améliore à mesure que le temps t2 augmente.

10

**Exemple 5 (comparatif) : Synthèse et propriétés mécaniques d'un matériau**

15 Dans un ballon de 100 mL muni d'un agitateur magnétique et d'un bain chauffant, on a placé 3.82g de résine epoxy Araldite<sup>®</sup> LY556 + 5.60g de trimère d'acide Unidyme<sup>®</sup> 60. Le mélange a été chauffé à 160°C avec agitation jusqu'à devenir miscible puis coulé dans un moule en PTFE de diamètre 80 mm et enfin mis à l'étuve à  
20 125°C pendant 48 heures. On a obtenu un film flexible ayant une épaisseur d'environ 1.35mm. Par spectroscopie infrarouge, on constatait:

- une disparition de la bande  $\nu_{C=O}$  de l'acide à 1707  $\text{cm}^{-1}$
- une disparition de la bande  $\nu_a$  de l'époxy à 914  $\text{cm}^{-1}$
- 25 - une apparition de la bande  $\nu_{C=O}$  de l'ester à 1736  $\text{cm}^{-1}$

Sur ce film on a réalisé les tests mécaniques dans les mêmes conditions que précédemment.

Le test de traction donnait les résultats suivants:

Elongation à la rupture : 195%

5           Contrainte à la rupture : 5.5 MPa

On a réalisé un test d'auto-réparation à 25°C de la même manière que dans l'exemple 4.

10           Avec les temps  $t_1=10$  minutes et  $t_2=3$  heures, on a enregistré les résultats suivants:

Elongation à la rupture : 5.1%

Contrainte maximale avant rupture : 0.07 MPa.

15           Cet exemple montre que la propriété d'auto-réparation n'est pas observée dans le cas d'un réseau constitué de macromolécules réticulées chimiquement mais dépourvu de liaisons hydrogène intermoléculaires.

REVENDICATIONS

1. Matériau comprenant des molécules arborescentes  
5 constituées chacune de fragments au moins bifonctionnels  
et de fragments au moins trifonctionnels unis les uns aux  
autres par des ponts ester ou thioester, seuls ou en  
combinaison avec des ponts amide ou urée, lesdits ponts  
étant formés à partir de deux fonctions portées par des  
10 fragments différents, lesdites molécules comportant en  
outre, sur les fragments situés aux extrémités des  
arborescences, des groupes associatifs terminaux capables  
de s'associer les uns aux autres par des liaisons  
hydrogène et reliés de façon covalente aux fonctions ne  
15 participant pas auxdits ponts.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en  
ce qu'une fraction des molécules arborescentes est  
insoluble.

20

3. Matériau selon la revendication 1 ou 2,  
caractérisé en ce que la fraction soluble desdites  
molécules arborescentes a une masse moléculaire moyenne  
en nombre comprise entre 300 et 300.000 g/mol.

25

4. Matériau selon l'une quelconque des  
revendications 1 à 3, caractérisé en ce que lesdites  
molécules arborescentes comportent en outre chacune des  
chaînes alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence en plus grand  
30 nombre que lesdits groupes associatifs terminaux.

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il renferme au moins 25% en nombre desdites molécules arborescentes.

5 6. Matériau selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il renferme au moins 50% en nombre desdites molécules arborescentes.

10 7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les groupes associatifs sont choisis parmi les groupes imidazolidinyle, triazolyle, triazinyle, bis-uréyle, uréido-pyrimidyle.

15 8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu selon le procédé comprenant les étapes successives suivantes :

20 (a) la réaction d'au moins un composé au moins trifonctionnel (A) porteur de premières et secondes fonctions avec au moins un composé (B) portant, d'une part, au moins un groupe réactif susceptible de réagir avec les premières fonctions de (A) et, d'autre part, au moins un groupe associatif, de préférence dans un rapport  
25 en nombre des groupes réactifs du composé (B) à la somme des premières fonctions du composé (A) allant de 0,1 à 0,8 et de préférence de 0,3 à 0,8 ;

30 (b) la réaction du ou des composé(s) obtenu(s) à l'étape (a) avec au moins un composé au moins bifonctionnel (C) dont les fonctions sont susceptibles de réagir avec les secondes fonctions du composé (A).

9. Matériau selon la revendication 8, caractérisé en ce que :

- le composé (A) porte au moins trois fonctions, identiques ou différentes, choisies parmi les fonctions acide, ester ou chlorure d'acyle,

- le composé (B) porte au moins un groupe réactif choisi parmi les groupes amine primaire ou secondaire ou alcool, et

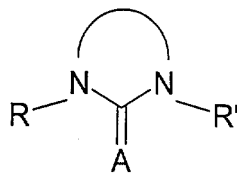
- le composé (C) porte au moins deux fonctions identiques ou différentes choisies parmi les fonctions époxy, alcool et amine.

10. Matériau selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le composé (A) comprend de 5 à 100, de préférence de 12 à 100 et plus préférentiellement de 24 à 90 atomes de carbone.

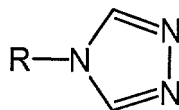
11. Matériau selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que le composé (A) est un trimère d'acide gras d'origine végétale.

12. Matériau selon la revendication 11, caractérisé en ce que le composé (A) est un trimère de l'un au moins des acides suivants : l'acide undécylénique, l'acide myristoléique, l'acide palmitoléique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique, l'acide ricinoléique, l'acide eicosénoïque, l'acide docosénoïque, l'acide eicosapentaénoïque et l'acide docosahexaénoïque.

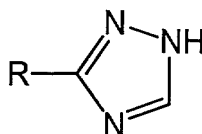
13. Matériau selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisé en ce que le composé (B) répond à la formule (B1), (B2) ou (B3) :



(B1)



(B2)



(B3)

5

où :

R désigne un motif contenant au moins un groupe amine primaire ou secondaire ou alcool,

10

R' désigne un atome d'hydrogène,

A désigne un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupement -NH, de préférence un atome d'oxygène.

15

14. Matériau selon la revendication 13, caractérisé en ce que le composé (B) est choisi parmi : la 2-aminoéthylimidazolidone (UDETA), 1-(2-[(2-aminoéthyl)amino]éthyl)imidazolidone (UTETA), la 1-(2-{2-[(2-aminoéthylamino]éthyl}amino)éthyl]imidazolidone (UTEPA), le 3-amino-1,2,4-triazole et le 4-amino-1,2,4-triazole.

20

15. Matériau selon l'une quelconque des revendications 8 à 14, caractérisé en ce que le composé (C) est un diépoxyde.

25

16. Matériau selon la revendication 15, caractérisé en ce que le composé (C) est choisi parmi : les bisphenol

A diglycidyl éther, bisphenol F diglycidyl éther, le tétrabromo bisphénol A diglycidyl éther, ou les hydroquinone diglycidyl éther, éthylène glycol diglycidyl éther, propylène glycol diglycidyl éther, butylène glycol diglycidyl éther, néopentyl glycol diglycidyl éther, 1,4-butenediol diglycidyl éther, 1,6-hexanediol diglycidyl éther, cyclohexanediméthanol diglycidyl éther, polyéthylène glycol diglycidyl éther, polypropylène glycol diglycidyl éther, polytétraméthylène glycol diglycidyl éther, résorcinol diglycidyl éther, néopentylglycol diglycidyl éther, bisphenol A polyéthylène glycol diglycidyl éther, bisphénol A polypropylèneglycol diglycidyl éther, diglycidyl ester d'acide téréphtalique, les acides gras polyinsaturés époxydés, et limonène époxydé ; et leurs mélanges.

17. Matériau selon l'une quelconque des revendications 8 à 14, caractérisé en ce que le composé (C) est un diol.

20

18. Matériau selon la revendication 17, caractérisé en ce que le composé (C) est choisi parmi : l'éthylène glycol, le propylène glycol, le tétraméthylène glycol, l'hexaméthylène glycol, l'octanediol, le nonanediol, le décanediol, le diéthylène glycol, le dipropylène glycol, le triéthylène glycol, le tétraéthylène glycol, le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le polytétraméthylène glycol, les polyesters à extrémités hydroxy, polybutadiènes à extrémités hydroxy, polydiméthylsiloxanes à extrémités hydroxy, polyisobutylènes à extrémités hydroxy, les copolymères polybutadiène-co-acrylonitrile à extrémités hydroxy, les dimères diols issus d'acides gras et leurs mélanges.

30

19. Procédé de préparation d'un matériau selon l'une  
quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce  
qu'il est tel que défini dans l'une quelconque des  
5 revendications 8 à 18.

20. Utilisation d'un matériau selon l'une quelconque  
des revendications 1 à 18 pour fabriquer des joints  
d'étanchéité, des isolants thermiques ou acoustiques, des  
10 pneumatiques, des câbles, des gaines, des semelles de  
chaussures, des emballages, des revêtements (peintures,  
films, produits cosmétiques), des patchs (cosmétiques ou  
dermo-pharmaceutiques), des pansements, des colliers de  
serrage élastiques, des tubes à vide, des tubes et  
15 flexibles de transport de fluides, des additifs  
rhéologiques ou des additifs pour colles thermofusibles  
et adhésifs.

21. Composition cosmétique renfermant un matériau  
20 selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 ainsi  
qu'éventuellement au moins une huile et/ou de l'eau et/ou  
un alcool.

22. Utilisation cosmétique de la composition selon  
25 la revendication 21 pour le soin et/ou le maquillage de  
la peau et/ou de ses phanères (tels que les cils et les  
ongles) et/ou des lèvres.

23. Utilisation cosmétique de la composition selon  
30 la revendication 21 pour le lavage, le conditionnement  
et/ou la mise en forme des cheveux.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 700997  
FR 0708516

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	WO 03/059964 A (ATOFINA [FR]; TOURNILHAC FRANCOISE-GENES [FR]; SOULIE-ZIAKOVIC CORINNE) 24 juillet 2003 (2003-07-24) * revendication 1 *	1	C08G83/00 C08G63/00 C08G69/00 C08L101/06 A61K8/84
D,A	WO 2006/087475 A (ARKEMA FRANCE [FR]; TOURNILHAC FRANCOIS [FR]; LEIBLER LUDWIK [FR]; COR) 24 août 2006 (2006-08-24) * revendications 1,12 *	1	A61Q1/00 A61Q5/00
D,A	WO 2006/016041 A (ARKEMA [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; TOURNILHAC FRANCOIS-GENES [F]) 16 février 2006 (2006-02-16) * revendications 1,7 *	1	
A	WO 96/07688 A (INST POLYMERUTVECKLING AB [SE]; RAANBY BENGT [SE]; WENFANG SHI [CN]) 14 mars 1996 (1996-03-14) * revendications 1,11 *	1	
A	WO 93/17060 A (PERSTORP AB [SE]) 2 septembre 1993 (1993-09-02) * revendications 1-3,9 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08G
A	US 5 196 502 A (TURNER S RICHARD [US] ET AL) 23 mars 1993 (1993-03-23) * revendication 1 * * colonne 7, ligne 35 - ligne 56 *	1	
E	WO 2008/029065 A (ARKEMA FRANCE [FR]; CT NAT DE RECH SCIENT [FR]; GRIMALDI SANDRA [FR];) 13 mars 2008 (2008-03-13) * revendications *	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 septembre 2008		Niaounakis, Michael	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 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	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0708516 FA 700997**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 10-09-2008

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03059964 A	24-07-2003	AT 325140 T	15-06-2006
		AU 2003216726 A1	30-07-2003
		DE 60304992 T2	18-01-2007
		EP 1465930 A2	13-10-2004
		ES 2263962 T3	16-12-2006
		JP 2005514498 T	19-05-2005
		US 2008167442 A1	10-07-2008
		US 2005148760 A1	07-07-2005
		US 2007123694 A1	31-05-2007
WO 2006087475 A	24-08-2006	EP 1848776 A1	31-10-2007
		JP 2008530064 T	07-08-2008
WO 2006016041 A	16-02-2006	CN 101031594 A	05-09-2007
		EP 1778741 A1	02-05-2007
		JP 2008505998 T	28-02-2008
		KR 20070043827 A	25-04-2007
WO 9607688 A	14-03-1996	AT 187467 T	15-12-1999
		AU 704344 B2	22-04-1999
		AU 3489395 A	27-03-1996
		CA 2198755 A1	14-03-1996
		CN 1163626 A	29-10-1997
		DE 69513840 D1	13-01-2000
		DE 69513840 T2	27-07-2000
		DK 779908 T3	08-05-2000
		EP 0779908 A1	25-06-1997
		ES 2140704 T3	01-03-2000
		GR 3032356 T3	27-04-2000
		JP 3459647 B2	20-10-2003
		JP 10505377 T	26-05-1998
		NO 971061 A	30-04-1997
		PT 779908 T	31-05-2000
		RU 2162861 C2	10-02-2001
		SE 503559 C2	08-07-1996
SE 9402994 A	09-03-1996		
US 5834118 A	10-11-1998		
WO 9317060 A	02-09-1993	AT 165609 T	15-05-1998
		AU 3653093 A	13-09-1993
		CA 2117486 A1	02-09-1993
		DE 69318295 D1	04-06-1998
		DE 69318295 T2	01-10-1998
		DK 630389 T3	07-10-1998
		EP 0630389 A1	28-12-1994
		ES 2115762 T3	01-07-1998

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0708516 FA 700997**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 10-09-2008

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9317060	A		HK 1005487 A1	08-01-1999
			JP 2574201 B2	22-01-1997
			JP 7504219 T	11-05-1995
			SE 468771 B	15-03-1993
			SE 9200564 A	15-03-1993
			US 5418301 A	23-05-1995
-----				
US 5196502	A	23-03-1993	CA 2078828 A1	06-05-1993
			EP 0541045 A2	12-05-1993
			JP 5214083 A	24-08-1993
-----				
WO 2008029065	A	13-03-2008	AUCUN	
-----				