

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 24.12.21.

③③ Priorité :

⑫③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.06.23 Bulletin 23/26.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : ORPIA INNOVATION SAS — FR.

⑦② Inventeur(s) : RANARIJAONA Miarintsoa Michaelé,
ANDRIANJAFY Mbolatiana Tovo, METAY Estelle,
RAMANANDRAIBE Voahangy, BRIOU Benoît et
LEMAIRE Marc.

⑦③ Titulaire(s) : ORPIA INNOVATION SAS.

⑦④ Mandataire(s) : GROSSET-FOURNIER & DEMACHY.

⑫④ Nouvelle utilisation de composés diacide dans le domaine des revêtements des surfaces.

⑫⑦ Nouvelle utilisation de composés diacide dans le do-
maine des revêtements des surfaces

La présente invention concerne l'utilisation de compo-
sés diacide comme précurseur d'un liant dans une compo-
sition de revêtement. Les composés diacides sont
notamment issus d'une source végétale, l'huile de coque de
noix de cajou, permettant ainsi de valoriser une source na-
turelle jusqu'à présent peu utilisée.

(pas de figures)



Description

Titre de l'invention : Nouvelle utilisation de composés diacide dans le domaine des revêtements des surfaces

- [0001] La présente invention concerne une nouvelle utilisation de composés dans le domaine des revêtements des surfaces, notamment des peintures. L'invention concerne également de nouvelles compositions de revêtement, ainsi que des procédés de revêtement de surfaces.
- [0002] Des compositions de peinture classiquement utilisées contiennent une grande proportion, souvent majoritairement, de produits d'origine pétrolière. D'autre part, dans la plupart des cas, les peintures sont constituées de produits nocifs, tels que des solvants organiques, des agents siccatifs, ou encore des monomères toxiques, comme par exemple des monomères à base d'acrylate.
- [0003] Or, aujourd'hui, les consommateurs sont de plus en plus préoccupés par des enjeux écologiques et sanitaires, et sont donc en attente de compositions de peinture respectueuses de l'environnement et sans danger pour la santé.
- [0004] Dans ce contexte on trouve désormais sur le marché des peintures comprenant des composants d'origine végétale, mais ces peintures contiennent néanmoins une proportion importante de composants issus du pétrole et/ou posant des problèmes écologiques. De plus se sont des huiles végétales provenant de cultures intensives et donc la fabrication de ces peintures entre souvent en compétition avec l'alimentation humaine.
- [0005] Il existe donc un besoin de mettre à disposition du consommateur des peintures alternatives, durablement biosourcées, et pouvant être utilisées en absence de solvants organiques et d'agents siccatifs.

CONTEXTE DE L'INVENTION

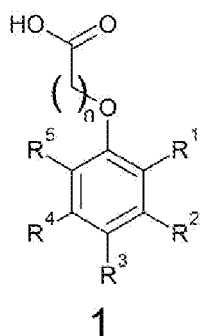
- [0006] L'un des buts de l'invention est l'utilisation de composés inspirés de produits naturels dans une composition de revêtement.
- [0007] Un autre but de l'invention est l'utilisation de composés issus de sources végétales dans une composition de revêtement.
- [0008] Un autre but de l'invention est l'utilisation de composés obtenus à partir de composés naturels contenus dans les déchets de la production agricole.
- [0009] Encore un autre but de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions de revêtement, notamment comprenant des matières biosourcées.
- [0010] Encore un autre but de l'invention est de pouvoir utiliser les composés dans des procédés pour revêtir une surface.
- [0011] Les Inventeurs ont trouvé de façon surprenante que des composés issus de coques de

noix de cajou, peu ou pas valorisées actuellement, ainsi que des produits inspirés de ces composés, de structures similaires, peuvent être transformés en dérivés ayant des propriétés intéressantes dans le domaine de la peinture.

[0012] En effet, les composés phénoliques présents dans l'huile de noix de cajou (CNSL) peuvent être alkylés pour conduire à des composés diacides. Les Inventeurs ont trouvé de façon surprenante que ces dérivés diacides peuvent servir de précurseur de liant, contrairement aux composés phénoliques naturellement présents dans le CNSL.

[0013] **Un premier objet** de la présente invention est l'utilisation d'au moins un composé de Formule 1, comme précurseur d'un liant dans une composition de revêtement

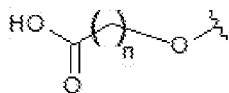
[0014] [Chem.1]



[0015] Formule 1 dans laquelle :

- [0016] • $n = 1, 2, 3$ ou 4 ,
- les substituants R^1, R^2, R^3, R^4 et R^5 sont indépendamment choisis parmi :
- [0017] • un atome d'hydrogène,
- un groupement alkyle de 1 à 18 carbones,
- un groupement alkényle de 2 à 18 carbones,
- un groupement choisi parmi un acide carboxylique ou

[0018] [Chem.2]



[0019] n ayant la même signification que dans la Formule 1,

[0020] et dans laquelle :

- [0021] • au moins un des substituants R^1, R^2, R^3, R^4 ou R^5 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones, et
- au moins un des substituants R^1, R^2, R^3, R^4 ou R^5 est un groupement choisi parmi un acide carboxylique ou

[0022] [Chem.3]



[0023] n ayant la même signification que dans la Formule 1,

[0024] dans laquelle la composition de revêtement est une peinture, un vernis, une laque ou une lasure.

[0025] Par « *composition de revêtement* » on entend une composition pouvant être utilisée dans le domaine technique de la peinture, et inclut des vernis, des peintures, des laques et des lasures.

[0026] Au sens de la présente Invention, les peintures regroupent toute composition pouvant être utilisée dans le domaine de la peinture, comme par exemple des peintures colorées ou des peintures laquées.

[0027] Par « *composition de revêtement* » on entend donc la composition avant son utilisation, non-séchée.

[0028] Les composés utilisés dans la composition de la présente invention ont la fonction de « *précurseur d'un liant* » dans une composition de revêtement.

[0029] Le liant permet de lier les différents composants d'une peinture, comme des particules de pigment ou des charges, en un film pouvant adhérer à une surface.

[0030] Les liants généralement utilisés dans des compositions de revêtement sont le plus souvent des polymères, formés après application de la composition de revêtement, *e.g.* de la peinture, sur une surface. Dans le cadre d'un liant sous forme de polymère, ledit liant est formé sur la surface par polymérisation, et optionnellement réticulation, de monomères.

[0031] A titre d'exemple, dans une peinture acrylique, le liant est formé par polymérisation de monomères d'acrylate.

[0032] Dans le cadre de la présente Invention, les composés de Formule 1, présents dans la composition de revêtement sont des précurseurs du liant.

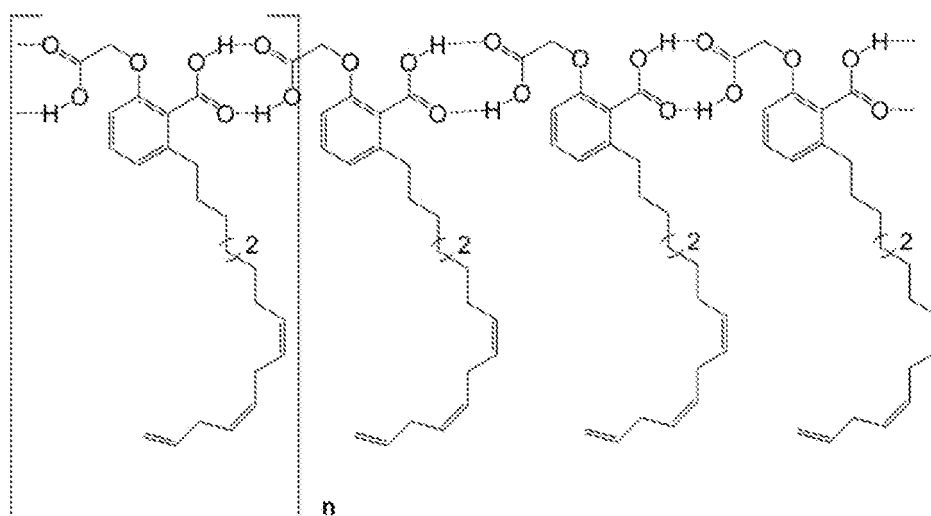
[0033] Sans être lié par la théorie, le séchage de la composition de revêtement, *e.g.* de la peinture, du vernis, de la laque ou de la lasure se fait par un mécanisme de polymérisation des chaînes alkényles insaturées représentées par l'un au moins des substituants R¹ à R⁵ dans le composé de Formule 1.

[0034] Cette polymérisation est facilitée par la présence de deux fonctions acide carboxylique dans ces molécules. La présence de ces deux fonctions carboxyliques permet vraisemblablement aux composés de s'auto-organiser, afin de faciliter la polymérisation.

[0035] Le schéma 1 suivant illustre un possible mécanisme d'auto-organisation des

composés, permettant de positionner les chaînes alkényles et ainsi de faciliter la formation du liant, exemplifié pour l'acide anacardique :

[0036] [Chem.4]



[0037] **Schéma 1 – Auto-organisation des dérivés acide anacardique oxyacétique.**

[0038] Il est postulé que la formation du liant implique une polymérisation des chaînes alkényles.

[0039] Ainsi, la présence de deux fonctions acides permet une augmentation de la cinétique du séchage, par rapport aux composés ne comprenant pas lesdites fonctions acides.

[0040] Ainsi, il a été trouvé que l'acide anacardique sèche beaucoup moins vite, voire pas du tout (non sec même après plusieurs jours à la lumière du jour et à température ambiante) que l'acide anacardique oxyacétique du schéma 1 (sec après seulement 1 jour à la lumière du jour et à température ambiante).

[0041] L'efficacité avec laquelle les composés utilisés dans l'invention forment un liant permet de se passer d'un agent siccatif dans la composition de revêtement.

[0042] Par « *groupement alkyle de 1 à 18 carbones* » on entend un groupement alkyle, linéaire choisi parmi méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle, octadécyle, et de préférence une chaîne alkyle linéaire de 15 atomes de carbone.

[0043] Le groupement alkyle peut également être ramifié. Par groupement alkyle ramifié, il faut comprendre un groupement alkyle tel que défini ci-dessus comprenant des substituants choisis parmi la liste des groupes alkyles linéaires définie ci-dessus. Parmi les groupements alkyl ramifiés on peut notamment citer un groupement *tert*-butyle, *sec*-butyle et isopropyle.

[0044] Par « *groupement alkényle 2 à 18 carbones* » il faut entendre : une chaîne alkyle linéaire de 2 à 18 atomes de carbone, comprennent une ou plusieurs double liaison(s)

carbone-carbone, notamment une chaîne alkyle linéaire de 10 à 18 atomes de carbone, comprenant notamment 1, 2, ou 3 double liaisons, et de préférence une chaîne alkyle linéaire de 15 atomes de carbone, comprenant 1, 2, ou 3 double liaisons.

[0045] Le groupement alkényle peut également être ramifié. Par groupement alkényle ramifié il faut comprendre un groupe alkényle tel que défini ci-dessus comprenant des substituants choisis parmi les groupes alkyles linéaires tels que définis ci-dessus.

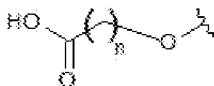
[0046] La composition de revêtement dans laquelle le au moins un composé de Formule 1 est utilisé peut en outre comprendre d'autres ingrédients habituellement présents dans une telle composition, comme par exemple des pigments, des huiles, des charges ou des solvants.

[0047] La composition de revêtement dans laquelle le au moins un composé de Formule 1 est utilisé est en particulier une peinture, comprenant un pigment telle que définie ci-après.

[0048] Selon un mode de réalisation particulier, la présente invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle le au moins un composé de Formule 1 est tel que :

- [0049] • $n = 1, 2, 3$ ou 4 ,
 • le substituant R^2 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones,
 • un des substituants R^1, R^3, R^4 ou R^5 est un groupement choisi parmi un acide carboxylique ou

[0050] [Chem.5]

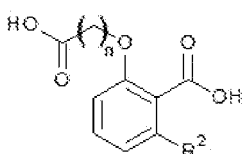


[0051] n ayant la même signification que dans la Formule 1,

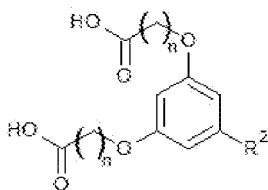
- [0052] • trois des substituants R^1, R^3, R^4 et R^5 sont un atome d'hydrogène.

[0053] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la composition comprend au moins un composé de Formule 2, ou au moins un composé de Formule 3, ou un mélange de ces composés

[0054] [Chem.6]



2



3

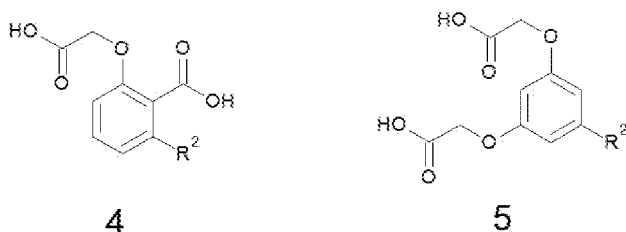
[0055] dans lesquelles :

- [0056] • $n = 1, 2, 3$ ou 4 ,
 • le substituant R^2 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones.

[0057] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle le au moins un composé Formule 1, 2 ou 3 est tel que $n = 1$.

[0058] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la composition comprend au moins un composé de Formule 4, ou au moins un composé de Formule 5, ou un mélange de ces composés :

[0059] [Chem.7]



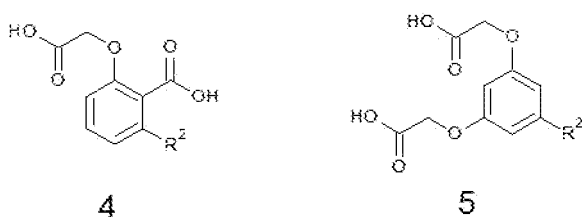
[0060] dans lesquelles :

- [0061] • le substituant R^2 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones.

[0062] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle les Formules 1, 2, 3, 4 et 5 sont telles que le substituant R^2 est choisi parmi un groupe pentadéca-8,11,14-triényle, un groupe pentadéca-8,11-diényle, un groupe pentadec-8-enyle et un groupe pentadécyle, ou un mélange de ces groupes.

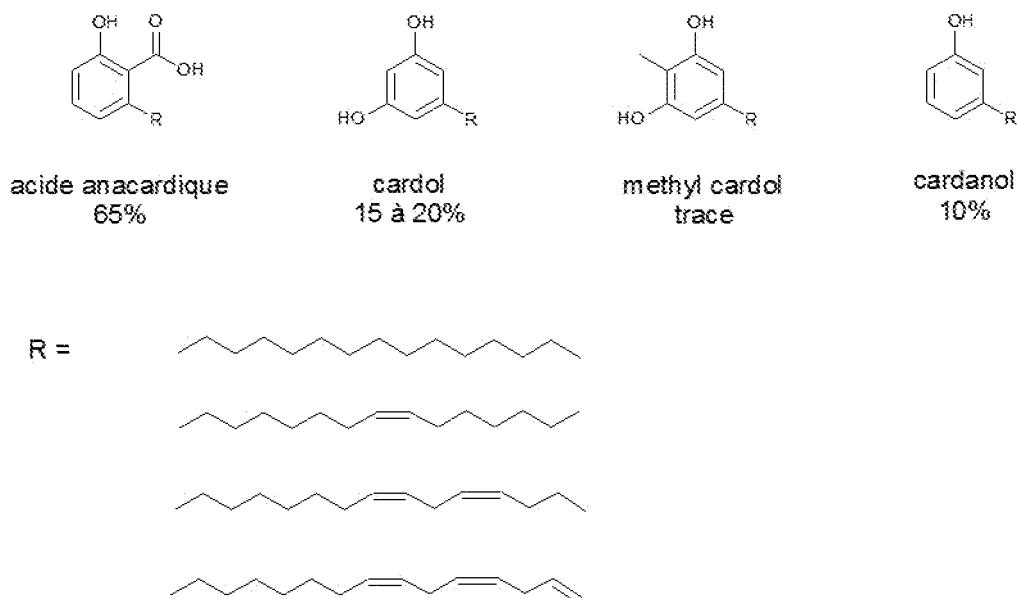
[0063] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la composition comprend au moins un composé de Formule 4, ou au moins un composé de Formule 5, ou un mélange de ces composés

[0064] [Chem.8]



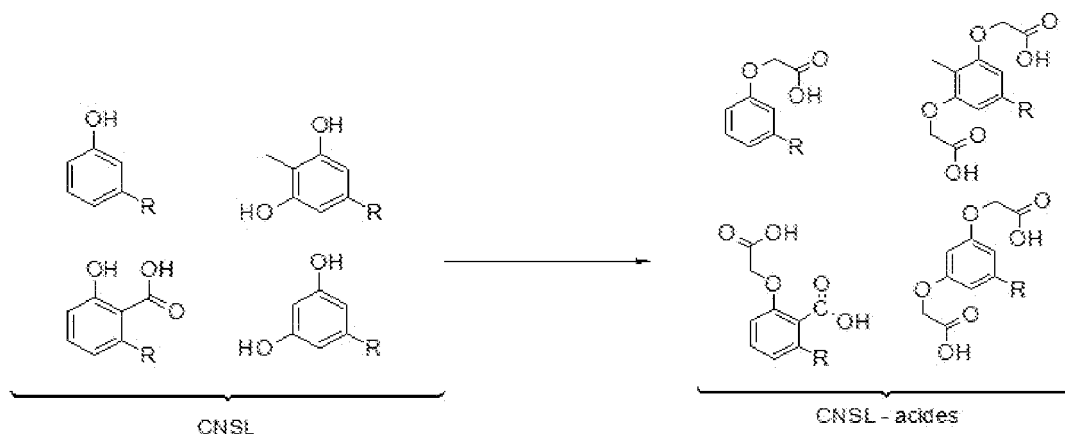
[0065] dans lesquelles :

- [0066] • le substituant R^2 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones,
- [0067] en particulier dans lesquelles :
- [0068] • le substituant R^2 est choisi parmi un groupe pentadéca-8,11,14-triényle, un groupe pentadéca-8,11-diényl, un groupe pentadec-8-enyle et un groupe pentadécyle, ou un mélange de ces groupes.
- [0069] Selon un mode de réalisation particulièrement avantageuse, la composition de revêtement utilisée comprend des composés de Formules 4 et 5, en mélange, dans lesquelles le substituant R^2 est lui-même un mélange d'au moins les 3 groupements alkényles suivants : le pentadéca-8,11,14-triényle, le pentadéca-8,11-diényl, et le pentadec-8-enyle.
- [0070] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle le au moins un composé de Formule 1, 2, 3, 4 ou 5, est dérivé de CNSL, en particulier de CNSL brut non décarboxylé.
- [0071] Le CNSL est une huile naturelle issue de coques de noix de cajou.
- [0072] Les composants principaux du CNSL brut sont des composés phénoliques : l'acide anacardique, le cardol et le cardanol.
- [0073] Le méthyl cardol est également présent, mais à l'état de trace.
- [0074] Chacun de ces composés est lui-même un mélange de produits, substitués par une chaîne alkyle ou alkényle, ladite chaîne alkényle possédant 1, 2 ou 3 doubles liaisons (Schéma 2) :
- [0075] [Chem.9]



- [0076] **Schéma 2 - structures chimiques des constituants principaux de CNSL.**
- [0077] Le CNSL peut être classifié en 2 types, en fonction de la méthode d'extraction utilisée :

- [0078] • CNSL extrait, obtenu par extraction à l'aide d'un solvant,
 • CNSL technique, obtenu par des procédés à chaud, notamment par une torréfaction à haute température, e.g. >250°C.
- [0079] Le CNSL technique comprend une quantité diminuée d'acide anacardique, due à une décarboxylation partielle lors de la torréfaction. Dans certains cas, la décarboxylation est même totale, et le CNSL ne contient plus d'acide anacardique.
- [0080] Par « CNSL brut non décarboxylé » on entend donc un CNSL qui n'a pas subi, ou qui n'a que partiellement subi de décarboxylation de l'acide anacardique. Le CNSL brut non décarboxylé se caractérise donc par la présence d'acide anacardique au sein du mélange.
- [0081] Le CNSL utilisé dans la présente invention est de préférence un « *CNSL brut* », n'ayant pas subi de décarboxylation, ou un CNSL ayant subi qu'une décarboxylation partielle de l'acide anacardique.
- [0082] En d'autres termes, le CNSL utilisé dans la présente invention est de préférence un « CNSL » comprenant au moins 5% massique d'acide anacardique, ou dans lequel la somme du pourcentage de l'acide anacardique, de cardol, et de méthyl cardol est au moins 15% massique.
- [0083] Par « *au moins 5% massique d'acide anacardique* » on entend également : au moins 10% massique, au moins 20% massique, au moins 30% massique, au moins 40% massique, au moins 50% massique, de préférence au moins 60% massique.
- [0084] Par « *la somme du pourcentage de l'acide anacardique, de cardol, et de méthyl cardol est au moins 15% massique* » on entend également : au moins 25% massique, au moins 35% massique, au moins 45% massique, au moins 55% massique, au moins 65% massique, de préférence au moins 75% massique.
- [0085] Par « *dérivé de CNSL* » on entend donc un composé, ou des composés, obtenus à partir de CNSL. Dans ce contexte, le mélange CNSL peut être converti comme exemplifié par le Schéma 3 ci-dessus :
- [0086] [Chem.10]



[0087] **Schéma 3 – Schéma général de la conversion des constituants principaux en diacides.**

[0088] Dans ce contexte, certains des composés présents dans le mélange, comme par exemple le cardanol, ne forment pas de diacides, mais des mono-acides. La présence de ces mono-acides n'entrave pas la possibilité d'utiliser le mélange comme précurseur de liant.

[0089] Par ailleurs, le CNSL peut être utilisé en mélange, mais il est également possible d'isoler l'acide Anacardique ou le cardol, ou le méthyl cardol, dans le but de fournir des diacides « purs ».

[0090] Dans ce mode de réalisation, les diacides purs sont toutefois constitués d'un mélange de composés dans lesquels le substituant R (ou R²) est un mélange de chaînes telles que définies dans le schéma 3 ci-haut.

[0091] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, d'un mélange de composés de Formule 1, 2, 3, 4 ou 5.

[0092] Par mélange il faut entendre que la composition de revêtement comprend au moins deux composés de Formule 1, au moins deux composés de Formule 2, au moins deux composés de Formule 3, au moins deux composés de Formule 4 ou au moins deux composés de Formule 5.

[0093] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle le mélange est un mélange obtenu à partir de CNSL, en particulier à partir de CNSL brut non décarboxylé.

[0094] Selon un mode de réalisation particulièrement avantageuse, la composition de revêtement utilisée est issue de CNSL brut non décarboxylé et comprend des composés de Formules 4 et 5, en mélange. Formules 4 et 5, dans lesquelles le substituant R² est un mélange d'au moins les 3 groupements alkényle suivants :

[0095] le pentadéca-8,11,14-triényle, le pentadéca-8,11-diényle, et le pentadec-8-enyle.

[0096] Il est entendu que ce mélange peut également comprendre d'autres composés comme par exemple le cardanol oxyacétique, ou le méthyl cardol dioxyacétique et aussi, en faible proportion, des chaînes alkyles saturées sur la position R².

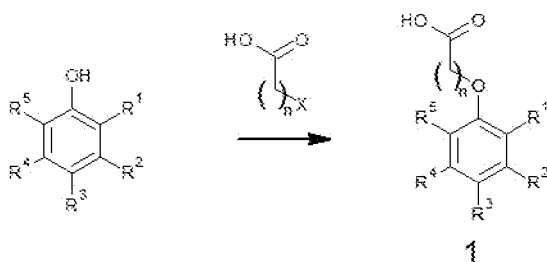
[0097] Selon un autre mode de réalisation préféré, la présente invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle le mélange de composés est obtenu par traitement dudit CNSL avec un agent alkylant, notamment du chloracétate de sodium.

[0098] L'agent alkylant permet d'alkyler les groupements phénoliques présents dans les molécules composant le CNSL.

[0099] Les composés utilisés dans l'invention peuvent en effet être obtenus par alkylation d'un dérivé phénolique avec un agent alkylant, comme exemplifié de façon générale

dans le Schéma 4, dans lequel x est un groupement partant.

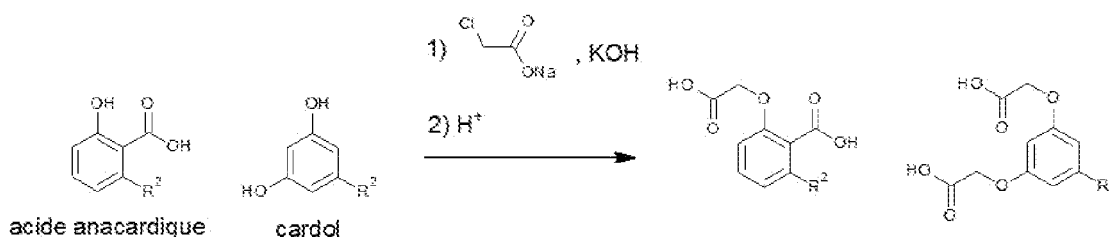
[0100] [Chem.11]



[0101] **Schéma 4 – Schéma général de la préparation des composés de Formule 1 à partir de dérivés phénoliques.**

[0102] Le schéma ci-dessous exemplifie une préparation spécifique dans laquelle l'acide anacardique et le cardol sont mis en réaction avec le chloracétate de sodium, en présence d'une base telle que la soude ou la potasse, pour conduire aux diacides correspondants (Schéma 5) :

[0103] [Chem.12]



[0104] **Schéma 5 –Préparation des dérivés oxyacétiques à partir d'un mélange d'acide anacardique et de cardol.**

[0105] Pour le cas particulier où le mélange CNSL est utilisé, la synthèse est illustrée par le schéma 3 ci-haut.

[0106] Selon un autre mode de réalisation préféré, la présente invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle le au moins un composé de Formule 1, 4 ou 5, est dérivé de CNSL, en particulier de CNSL brut non décarboxylé, notamment d'un mélange de composés de Formule 1, 4 ou 5, obtenu à partir de CNSL, en particulier à partir de CNSL brut non décarboxylé, ledit composé de Formule 4 étant dérivé de l'acide anacardique, ledit composé de Formule 5 étant dérivé du cardol.

[0107] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, dans laquelle la composition de revêtement est une peinture.

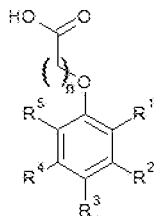
[0108] Sauf indication contraire, les définitions des objets relatifs au composés de Formules 1 à 5 ci-dessus, sont également valables pour les composés de Formules 1-B à 5-B et 1-C à 5-C ci-dessous.

[0109] **Un deuxième objet** de la présente invention est une composition de revêtement

choisie parmi une peinture, un vernis, une laque et une lasure, ladite composition comprenant :

[0110] • au moins un composé de Formule 1-B

[0111] [Chem.13]

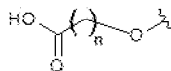


1-B

[0112] dans laquelle :

- [0113] • $n = 1, 2, 3$ ou 4 ,
- les substituants R^1, R^2, R^3, R^4 et R^5 sont indépendamment choisis parmi :
- [0114] • un atome d'hydrogène,
- un groupement alkyle de 1 à 18 carbones,
- un groupement alkényle de 2 à 18 carbones,
- un groupement choisi parmi un acide carboxylique ou

[0115] [Chem.14]

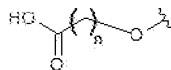


[0116] n ayant la même signification que dans la Formule 1-B,

[0117] et dans laquelle :

- [0118] • au moins un des substituants R^1, R^2, R^3, R^4 ou R^5 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones, et
- au moins un des substituants R^1, R^2, R^3, R^4 ou R^5 est un groupement choisi parmi un acide carboxylique ou

[0119] [Chem.15]



[0120] n ayant la même signification que dans la Formule 1-B,

- [0121] • un pigment et/ou une huile et/ou une charge, et
- optionnellement un solvant.

[0122] Il est entendu que la présence d'un pigment permet d'apporter une couleur, qui peut être blanche, à la composition de revêtement selon l'invention. Dans ce cas, la com-

position de revêtement est notamment une peinture colorée, un vernis ou une lasure. Tout pigment habituellement utilisé dans les compositions de revêtement peuvent être utilisés dans la composition selon la présente Invention.

[0123] La présence d'une huile confère un aspect brillant à la peinture, au vernis, à la laque, ou à la lasure. Par conséquent, une huile est notamment comprise dans la composition de revêtement, dans le cadre d'une laque. Toute huile habituellement utilisée dans les compositions de revêtement peut être utilisées dans la composition selon la présente Invention.

[0124] Considérant les composés de Formule 1-B comme étant des huiles, la présence d'une huile se réfère à la présence d'une huile autre que les composés de Formule 1-B.

[0125] La charge, ajoutée à un liant, permet de colmater les surfaces irrégulières afin de les rendre planes. La charge permet également de rendre les peintures solides mais aussi de les rendre esthétiques. Toute charge habituellement utilisée dans les compositions de revêtement peut être utilisées dans la composition selon la présente Invention.

[0126] Le solvant peut être présent dans la composition de revêtement selon l'invention. Le solvant permet de fluidifier la composition afin de faciliter son utilisation, c'est-à-dire, son application sur une surface.

[0127] La présence d'un solvant n'est pas indispensable dans la composition de revêtement de l'invention, mais si un solvant est utilisé, il est préférable d'utiliser un solvant à base d'eau, et d'omettre des solvants nocifs ou écotoxiques comme les composés organiques volatils.

[0128] La composition de revêtement selon l'invention comprend en particulier :

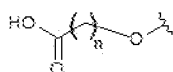
- [0129]
- soit un pigment,
 - ou une charge,
 - ou une huile différente d'une huile comprenant les composés de Formule 1-B,
 - ou un pigment et une huile,
 - ou un pigment et une charge,
 - ou une huile et une charge,
 - ou un pigment, une huile et une charge.

[0130] Même si ce n'est pas essentielle, la composition de revêtement peut en outre comprendre un agent siccatif, servant à catalyser le séchage du revêtement.

[0131] Selon un mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle le au moins un composé de Formule 1-B est tel que :

- [0132]
- $n = 1, 2, 3$ ou 4 ,
 - le substituant R^2 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones,
 - un des substituants R^1, R^3, R^4 ou R^5 est un groupement choisi parmi un acide carboxylique ou

[0133] [Chem.16]

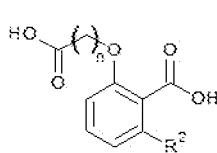


[0134] n ayant la même signification que dans la Formule 1-B,

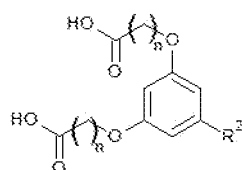
[0135] • trois des substituants R^1 , R^3 , R^4 et R^5 sont un atome d'hydrogène.

[0136] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle la composition comprend au moins un composé de Formule 2-B, ou au moins un composé de Formule 3-B, ou un mélange de ces composés :

[0137] [Chem.17]



2-B



3-B

[0138] dans lesquelles :

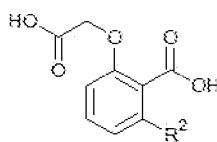
[0139] • $n = 1, 2, 3$ ou 4 ,

• le substituant R^2 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones.

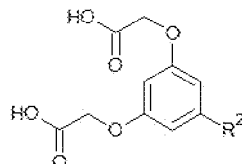
[0140] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle le au moins un composé de Formule 1-B, 2-B ou 3-B est tel que $n = 1$.

[0141] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle la composition comprend au moins un composé de Formule 4-B, ou au moins un composé de Formule 5-B, ou un mélange de ces composés

[0142] [Chem.18]



4-B



5-B

[0143] dans lesquelles :

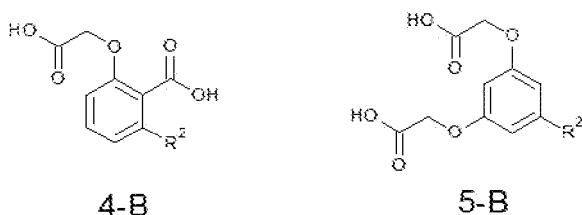
[0144] • le substituant R^2 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones.

[0145] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une

composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle les Formules 1-B, 2-B, 3-B, 4-B et 5-B sont telles que le substituant R^2 est choisi parmi un groupe pentadéca-8,11,14-triényle, un groupe pentadéca-8,11-diényl, un groupe pentadec-8-enyle et un groupe pentadécyle, ou un mélange de ces groupes.

[0146] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle la composition comprend au moins un composé de Formule 4-B, ou au moins un composé de Formule 5-B, ou un mélange de ces composés

[0147] [Chem.19]



[0148] dans lesquelles :

[0149] • le substituant R^2 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones.

[0150] en particulier dans lesquelles :

[0151] • le substituant R^2 est choisi parmi un groupe pentadéca-8,11,14-triényle, un groupe pentadéca-8,11-diényl, un groupe pentadec-8-enyle et un groupe pentadécyle, ou un mélange de ces groupes.

[0152] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle le au moins un composé de Formule 1-B, 2-B, 3-B, 4-B ou 5-B, est dérivé de CNSL, en particulier de CNSL brut non décarboxylé.

[0153] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, comprenant un mélange de composés de Formule 1-B, 2-B, 3-B, 4-B ou 5-B.

[0154] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle le mélange de composés est un mélange obtenu à partir de CNSL, en particulier à partir de CNSL brut non décarboxylé.

[0155] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle le mélange de composés est obtenu par traitement dudit CNSL avec un agent alkylant, notamment du chloracétate de sodium.

[0156] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle le au moins un

composé de Formule 1-B, 4-B ou 5-B, est dérivé de CNSL, en particulier de CNSL brut non décarboxylé, notamment d'un mélange de composés de Formule 1-B, 4-B ou 5-B, obtenu à partir de CNSL, en particulier à partir de CNSL brut non décarboxylé, ledit composé de Formule 4-B étant dérivé de l'acide anacardique, ledit composé de Formule 5-B étant dérivé du cardol.

[0157] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle le au moins un composé de Formule 1-B, 2-B, 3-B, 4-B ou 5-B est présent à raison de 5 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0158] En dessous de 20% de liant, il y a un risque d'un mauvais recouvrement quand la composition de revêtement est appliquée sur une surface. Au-dessus de 50% de liant, la composition de revêtement peut être trop épaisse pour une utilisation aisée en peinture.

[0159] Par « de 5 à 50% » on entend également les gammes suivantes : de 5 à 40%, de 5 à 30%, de 5 à 20%, de 5 à 10% de 10 à 50%, de 20 à 50%, de 30 à 50%, de 40 à 50%, et notamment de 30 à 40%.

[0160] Il est entendu que ces pourcentages se réfèrent à la somme de tous les composés de Formules 1-B, 2-B, 3-B, 4-B et 5-B présents dans la composition de revêtement. Dans le cas de l'utilisation d'une composition issus du CNSL brut, ces pourcentages se réfèrent à la somme des -diacides présents au sein du mélange, et ne comprend donc pas le poids des composés non-diacides comme par exemple le cardanol oxyacétique. Ainsi, dans le cadre d'un mélange issu du CNSL, le poids total des composés diacides de Formule 1-B, 2-B, 3-B, 4-B ou 5-B correspond à la somme des quantités de cardol dioxyacétique, de méthyl cardol dioxyacétique et d'acide anacardique oxyacétique.

[0161] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle le pigment est présent à raison de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0162] Par « de 0 à 20% » on entend également les gammes suivantes : de 0 à 5%, de 0 à 10%, de 0 à 15%, de 5 à 20%, de 10 à 20%, de 15 à 20%, et de 5 à 15%.

[0163] Il est entendu que la valeur 0% signifie l'absence du pigment.

[0164] Le pigment est notamment absent de la composition si cette composition est une laque. Dans ce cas, une huile est présente.

[0165] Dans le cadre d'une peinture coloré, ou d'un vernis, l'homme de l'art est en mesure de choisir la proportion de pigments à inclure dans la composition de revêtement.

[0166] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle l'huile est présente à raison de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0167] Par « de 0 à 20% » on entend également les gammes suivantes : de 0 à 5%, de 0 à

10%, de 0 à 15%, de 5 à 20%, de 10 à 20%, de 15 à 20%, et de 5 à 15%.

[0168] Il est entendu que la valeur 0% signifie l'absence d'une huile.

[0169] Une huile est notamment incluse dans la composition de revêtement si cette composition est une laque. Dans ce cas, un pigment peut également, mais pas nécessairement, être présent.

[0170] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle la charge est présente à raison de 0 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0171] Par « de 0 à 50% » on entend également les gammes suivantes : de 0 à 40%, de 0 à 30%, de 0 à 20%, de 0 à 10%, de 10 à 50%, de 20 à 50%, de 30 à 50%, de 40 à 50%, de 10 à 40%, et de 20 à 30%.

[0172] Il est entendu que la valeur 0% signifie l'absence de la charge.

[0173] Une charge est notamment absente quand la composition de revêtement est une laque.

[0174] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle le solvant est présent à raison de 0 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0175] Dans le cas où plus de 80% de solvant est utilisé, la composition de revêtement peut être trop diluée pour permettre une utilisation dans une peinture.

[0176] Par « de 0 à 80% » on entend également les gammes suivantes : de 0 à 60%, de 0 à 40%, de 0 à 20%, de 20 à 80%, de 40 à 80%, de 60 à 80%, et de 20 à 60%.

[0177] Il est entendu que si plusieurs solvants sont présents dans la composition, par exemple un mélange eau/éthanol, ces pourcentages se réfèrent à la somme des solvants présents dans ladite composition.

[0178] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle :

- [0179] • le au moins un composé de Formule 1-B, 2-B, 3-B, 4-B ou 5-B est présent à raison de 5 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition, et/ou
- le pigment est présent à raison de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et/ou
- l'huile est présente à raison de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et/ou
- la charge est présente à raison de 0 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition, et/ou
- le solvant est présent à raison de 0 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0180] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle le pigment est

choisi parmi l'oxyde de fer rouge, l'oxyde de fer bleu et l'oxyde de fer jaune.

[0181] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle l'huile est une huile végétale, notamment l'huile de lin.

[0182] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle la charge est choisie parmi le carbonate de calcium, le talc, la dolomie, le dioxyde de titane, le kaolin ou d'autres charges.

[0183] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle le solvant est choisi parmi un alcool, un mélange eau/co-solvant, ou de l'eau comprenant un surfactant et/ou une base.

[0184] La composition de revêtement selon l'invention se présente dans certains cas sous forme liquide. Il n'est par conséquent pas toujours nécessaire d'utiliser un solvant de dilution. Cependant, dans les cas où il est préférable de diluer, de l'eau, ou un solvant à base d'eau est préféré. Les composés de l'Invention n'étant pas solubles dans de l'eau, Il est nécessaire, si le solvant eau est utilisé, de rajouter un co-solvant à la phase aqueuse, par exemple un alcool, pour obtenir un aspect homogène de la composition. Il est également possible d'utiliser un émulsifiant pour atteindre cet objectif.

[0185] Dans ce contexte, il est possible d'ajouter une base à la composition pour effectuer une déprotonation des groupements acides des composés de Formule 1-B, 2-B, 3-B, 4-B et 5-B.

[0186] Les anions ainsi formés ont des propriétés émulsifiantes. Ainsi, de la soude à raison de 0,01 équivalent molaire par rapport aux composés de Formule 1-B, 2-B, 3-B, 4-B et 5-B peut par exemple être ajoutée à une composition dans laquelle le solvant est de l'eau.

[0187] Parmi les alcools utilisables comme solvant, on peut citer l'éthanol et l'isopropanol.

[0188] Parmi les co-solvants on peut citer un alcool tel que défini ci-dessus. Le co-solvant est notamment présent à raison de 20% à moins de 100% en poids par rapport au poids total du solvant.

[0189] Le surfactant est en particulier un composé de Formule 1-B, 2-B, 3-B, 4-B ou 5-B déprotoné.

[0190] Un surfactant est notamment présent à raison de 0.5 à 2% molaire par rapport aux composés de Formule 1-B, 2-B, 3-B, 4-B ou 5-B.

[0191] Parmi les bases on peut citer de la soude, la potasse, le carbonate de soude, ou toute autre base susceptible de déprotoner une fonction acide carboxylique.

[0192] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, dans laquelle :

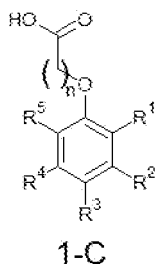
- [0193] • le pigment est choisi parmi l'oxyde de fer rouge, l'oxyde de fer bleu et l'oxyde de fer jaune, et/ou
- l'huile est l'huile de lin, et/ou
 - la charge est choisie parmi le carbonate de calcium, le talc, la dolomie, le dioxyde de titane et le kaolin, et/ou
 - le solvant est choisi parmi un alcool, ou un mélange eau/co-solvant, ou de l'eau comprenant un surfactant et/ou une base.

[0194] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une composition de revêtement telle que définie ci-dessus, ladite composition étant une peinture.

[0195] **Un troisième objet** de la présente invention est un procédé pour revêtir une surface, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- [0196] • une étape A d'application d'une composition de revêtement sur une surface, pour obtenir une surface revêtue d'une composition de revêtement non-sèche,
- une étape B de séchage polymérisation de la composition de revêtement non-sèche, pour obtenir surface revêtue d'une composition de revêtement sèche, dans lequel la composition de revêtement comprend :
- [0197] • au moins un composé de Formule 1-C,

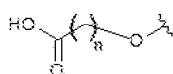
[0198] [Chem.20]



[0199] dans laquelle :

- [0200] • $n = 1, 2, 3$ ou 4 ,
- les substituants R^1, R^2, R^3, R^4 et R^5 sont indépendamment choisis parmi :
- [0201] • un atome d'hydrogène,
- un groupement alkyle de 1 à 18 carbones,
 - un groupement alkényle de 2 à 18 carbones,
 - un groupement choisi parmi un acide carboxylique ou

[0202] [Chem.21]

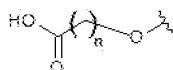


[0203] n ayant la même signification que dans la Formule 1-C,

[0204] et dans laquelle :

- [0205] • au moins un des substituants R^1 , R^2 , R^3 , R^4 ou R^5 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones, et
- au moins un des substituants R^1 , R^2 , R^3 , R^4 ou R^5 est un groupement choisi parmi un acide carboxylique ou

[0206] [Chem.22]



[0207] n ayant la même signification que dans la Formule 1-C,

[0208] ladite composition de revêtement étant une peinture, un vernis, une laque ou une lasure.

[0209] Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre pour revêtir tout type de surface habituellement sujet à l'application d'une peinture, d'un vernis, d'une laque ou d'une lasure.

[0210] Par l'expression « *application d'une composition de revêtement sur une surface* » on entend « l'action de peindre » la surface avec une composition de revêtement sous forme liquide. Ladite application peut se faire par exemple avec un rouleau, un pinceau, un pistolet à peinture, ou tout autre outil à disposition du peintre.

[0211] Avant l'étape B de séchage, le revêtement, ou la couche de peinture, de vernis, de la laque ou de lasure est dite « non-sèche ». Au toucher, la peinture, le vernis ou la lasure à un aspect encore mouillé et reste collé sur le doigt.

[0212] L'étape B de séchage permet de sécher la peinture, le vernis, la laque ou la lasure.

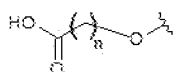
[0213] Sans être lié par la théorie, ce séchage est le résultat à la fois d'une évaporation des solvants, si présents, et la formation du liant à partir des composés de Formule 1, présents dans la composition.

[0214] Même si ce n'est pas essentiel, la composition de revêtement peut en outre comprendre un agent siccatif, servant à catalyser le séchage du revêtement.

[0215] Selon un mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel le au moins un composé de Formule 1-C est tel que :

- [0216] • $n = 1, 2, 3$ ou 4 ,
- le substituant R^2 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones,
- un des substituants R^1 , R^3 , R^4 ou R^5 est un groupement choisi parmi un acide carboxylique ou

[0217] [Chem.23]



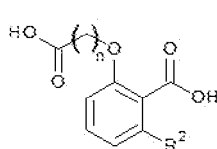
[0218] n ayant la même signification que dans la Formule 1-C,

[0219] • trois des substituants R^1 , R^3 , R^4 et R^5 sont un atome d'hydrogène.

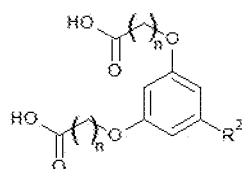
[0220] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel le au moins un composé de Formule 1-C est tel que $n = 1$.

[0221] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans laquelle la composition comprend au moins un composé de Formule 2-C, ou au moins un composé de Formule 3-C, ou un mélange de ces composés

[0222] [Chem.24]



2-C



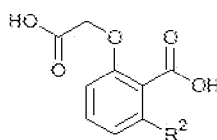
3-C

[0223] dans lesquelles

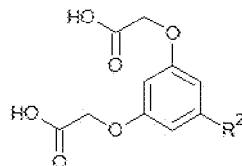
[0224] • $n = 1, 2, 3$ ou 4 ,
 • le substituant R^2 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones.

[0225] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition de revêtement comprend au moins un composé de Formule 4-C, ou au moins un composé de Formule 5-C ou un mélange de ces composés

[0226] [Chem.25]



4-C



5-C

[0227] dans lesquelles :

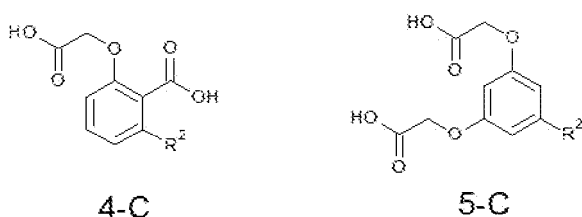
[0228] • le substituant R^2 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones.

[0229] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un

procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel les Formules 1-C, 2-C, 3-C, 4-C et 5-C sont telles que le substituant R^2 est choisi parmi un groupe pentadéca-8,11,14-triényle, un groupe pentadéca-8,11-diényl, un groupe pentadec-8-enyle et un groupe pentadécyle, ou un mélange de ces groupes.

[0230] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition de revêtement comprend au moins un composé de Formule 4-C, ou au moins un composé de Formule 5-C ou un mélange de ces composés

[0231] [Chem.26]



[0232] dans lesquelles :

[0233] • le substituant R^2 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones,

[0234] en particulier dans lesquelles :

[0235] • le substituant R^2 est choisi parmi un groupe pentadéca-8,11,14-triényle, un groupe pentadéca-8,11-diényl, un groupe pentadec-8-enyle et un groupe pentadécyle, ou un mélange de ces groupes.

[0236] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel le au moins un composé de Formule 1-C, 2-C, 3-C, 4-C ou 5-C, est dérivé de CNSL, en particulier de CNSL brut non décarboxylé.

[0237] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition de revêtement comprend un mélange de composés de Formule 1-C, 2-C, 3-C, 4-C ou 5-C.

[0238] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel le mélange de composés est un mélange obtenu à partir de CNSL, en particulier à partir de CNSL brut non décarboxylé.

[0239] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel le mélange de composés est obtenu par traitement dudit CNSL avec un agent alkylant, notamment du chloracétate de sodium.

[0240] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel le au moins un

composé de Formule 1-C, 4-C ou 5-C, est dérivé de CNSL, en particulier de CNSL brut non décarboxylé, notamment d'un mélange de composés de Formule 1-C, 4-C ou 5-C, obtenu à partir de CNSL, en particulier à partir de CNSL brut non décarboxylé, ledit composé de Formule 4-C étant dérivé de l'acide anacardique, ledit composé de Formule 5-C étant dérivé du cardol.

- [0241] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition de revêtement comprend en outre une huile, notamment une huile végétale, en particulier l'huile de lin.
- [0242] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition de revêtement comprend en outre un pigment, notamment un pigment choisi parmi l'oxyde de fer rouge, l'oxyde de fer bleu et l'oxyde de fer jaune.
- [0243] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition de revêtement comprend en outre une charge, notamment une charge choisie parmi le carbonate de calcium, le talc, la dolomie, le dioxyde de titane et le kaolin.
- [0244] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition de revêtement comprend en outre un solvant, notamment un solvant choisi parmi un alcool, eau/co-solvant, ou de l'eau comprenant un surfactant et/ou une base.
- [0245] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition de revêtement comprend en outre :
- [0246] • une huile, notamment l'huile de lin, et/ou
- un pigment, notamment un pigment choisi parmi l'oxyde de fer rouge, l'oxyde de fer bleu et l'oxyde de fer jaune, et/ou,
- une charge, notamment une charge choisie parmi le carbonate de calcium, le talc, la dolomie le dioxyde de titane et le kaolin, et/ou
- un solvant, notamment un solvant choisi parmi un alcool, ou un mélange eau/co-solvant, ou de l'eau comprenant un surfactant et/ou une base.
- [0247] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel le au moins un composé de Formule 1-C, 2-C, 3-C, 4-C ou 5-C est présent, dans la composition de revêtement, à raison de 5 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0248] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel le pigment est présent, dans la composition de revêtement, à raison de 0 à 20% en poids par rapport

au poids total de la composition.

[0249] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel l'huile est présente, dans la composition de revêtement, à raison de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0250] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel la charge est présente, dans la composition de revêtement, à raison de 0 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0251] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel le solvant est présent, dans la composition de revêtement, à raison de 0 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0252] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel :

- [0253] • le au moins un composé de Formule 1-C, 2-C, 3-C, 4-C ou 5-C est présent, dans la composition de revêtement, à raison de 5 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition, et/ou
- le pigment est présent, dans la composition de revêtement, à raison de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et/ou
 - l'huile est présente, dans la composition de revêtement, à raison de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et/ou
 - la charge est présente, dans la composition de revêtement, à raison de 0 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition, et/ou
 - le solvant est présent, dans la composition de revêtement, à raison de 0 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0254] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel la surface est une surface en bois, en métal, en pierre, en plâtre, en papier, en verre, en textile ou en plastique.

[0255] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel l'étape B de séchage est effectuée en présence de lumière, et/ou en présence d'un initiateur de polymérisation, et optionnellement à l'air libre.

[0256] Les Inventeurs ont trouvé que le séchage de la composition de revêtement peut se faire en présence de lumière. La lumière UV et Visible sont utilisables. Il a été trouvé que la présence d'oxygène est bénéfique pour le séchage, mais pas indispensable.

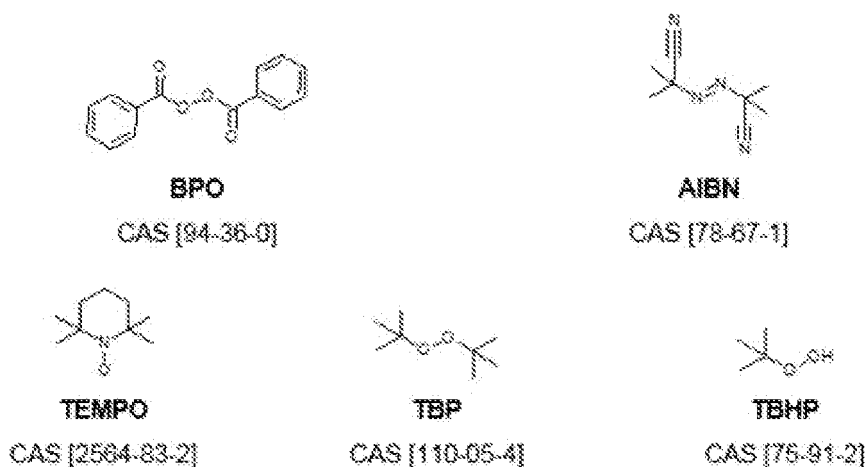
[0257] Par conséquent, le séchage peut se faire à l'air libre, en présence d'oxygène, ce qui

est utile dans le métier de la peinture.

[0258] Par ailleurs, les Inventeurs ont également trouvé que le séchage a lieu en présence d'un initiateur de polymérisation, pouvant amorcer une polymérisation radicalaire, mécanisme postulé de la formation du liant.

[0259] Au sens de la présente invention, les initiateurs de polymérisation sont des initiateurs de type radicalaire, dont par exemple le 2,2,6,6-Tetraméthyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), l'azobisisobutyronitrile (AIBN), ou les peroxydes comme par exemple le peroxyde de benzoyle (BPO), le peroxyde de di-tert-butyle (TBP), le peroxyde de tert-butyle (TBHP).

[0260] [Chem.27]



[0261] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel la lumière, utilisée dans l'étape B de séchage est issue d'une exposition au soleil.

[0262] Dans le domaine de la « peinture », l'action de peindre se fait souvent à la lumière du jour.

[0263] Les compositions de revêtement utilisées dans le procédé de l'Invention sèchent à l'exposition au soleil, direct ou indirecte, ou à la lumière du jour.

[0264] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel l'initiateur de polymérisation, utilisé dans l'étape B de séchage, est choisi parmi : de l'AIBN, le TEMPO un peroxyde.

[0265] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel l'étape B de séchage est mise en œuvre pendant un temps compris de 1 à 24 heures.

[0266] Dans un procédé de revêtement selon l'invention, un séchage d'une journée est typiquement respecté.

[0267] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un

procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel l'étape B de séchage est effectuée :

- [0268] • en présence de lumière, notamment de la lumière issu d'une exposition au soleil et/ou
- en présence d'un initiateur de polymérisation, notamment choisi parmi de l'AIBN, le TEMPO et un peroxyde, et
- [0269] optionnellement à l'air libre,
- [0270] ledit étape B de séchage étant notamment mise en œuvre pendant un temps compris de 1 à 24 heures.
- [0271] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel l'étape B de séchage est effectuée à température ambiante.
- [0272] Par « *température ambiante* » on entend une température comprise de 10 à 30 °C, notamment de 15 à 25 °C.
- [0273] Selon un autre mode de réalisation particulier, la présente invention concerne un procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition de revêtement est une peinture.
- [0274] **Un quatrième objet** de la présente invention est une surface revêtue susceptible d'être obtenue par le procédé pour revêtir une surface tel que défini ci-dessus.
- [0275] Les inventeurs ont trouvé de façon surprenante que l'huile de coquille de noix de cajou (Cashew Nut Shell Oil – CNSL), ou certains de ses composants ou analogues, peut être transformée en composants utilisables comme liant dans une peinture, un vernis, une laque ou une lasure.
- [0276] Les peintures de l'invention peuvent être utilisées en absence de solvant ou d'agents siccatifs, ce qui rend leur utilisation intéressante dans une démarche sanitaire et écologique, d'autant que la coquille de noix de cajou est un déchet non-valorisé actuellement.
- [0277] Les exemples et Figures suivants illustrent l'invention, sans en limiter la portée.
- [0278] [Fig.1] représente une photographie d'une plaque de chromatographie sur couche mince (CCM) du produit (mélange d'acides oxyacétiques du CNSL) obtenu selon l'exemple 10.
- [0279] [Fig.2] représente le spectre RMN du proton du produit (mélange d'acides oxyacétiques du CNSL) obtenu selon l'exemple 10.
- [0280] [Fig.3] représente le spectre RMN du carbone du produit (mélange d'acides oxyacétiques du CNSL) obtenu selon l'exemple 10.
- [0281] [Fig.4] représente des photographies des plaques de verre sur lesquelles des peintures ont été séchés selon l'exemple 11.
- [0282] La Figure 1A montre le résultat d'un séchage à température ambiante des dérivés di-

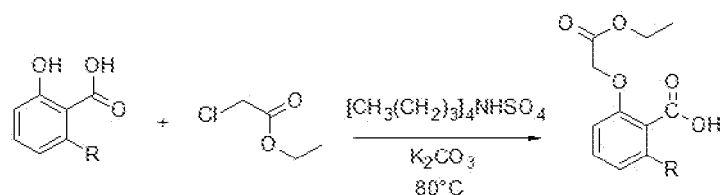
oxyacétiques du cardol.

- [0283] La Figure 1B montre le résultat d'un séchage à 60 °C du mélange d'acides oxy-acétiques du CNSL.
- [0284] [Fig.5] représente des photographies des plaques de verre sur lesquelles des peintures, comprenant le Kaolin, ont été séchées selon l'exemple 12.
- [0285] La Figure 5A montre le résultat d'un séchage à température ambiante d'un mélange Kaolin - acides oxyacétiques du CNSL.
- [0286] La Figure 5B montre le résultat d'un séchage à température ambiante d'un mélange kaolin - acide oxyacétique du cardol.
- [0287] La Figure 5C montre le résultat d'un séchage à température ambiante d'un mélange kaolin - acide oxyacétique de l'acide anacardique.
- [0288] [Fig.6] représente des photographies d'une peinture comprenant le dolomie, selon l'exemple 13.
- [0289] La Figure 6A montre la peinture après sa préparation dans le mélangeur.
- [0290] La Figure 6B montre la peinture dans un pot.
- [0291] La Figure 6C montre le mur du laboratoire à Antananarivo, revêtu avec la peinture.
- [0292] La Figure 6D montre une brique, revêtu avec la peinture.
- [0293] La Figure 6E montre une surface en bois et en verre, revêtu avec la peinture.
- [0294] La Figure 6F montre le mur du laboratoire à Antananarivo, revêtu avec la peinture, après 8 mois.

EXEMPLES

- [0295] **Exemple 1** *extraction de CNSL*
- [0296] Le CNSL a été obtenu par extraction des coques de noix de cajou.
- [0297] 500 g de coques broyés ont été introduit dans un soxhlet de 1 L, puis 1 L d'hexane a été ajouté dans un ballon bi-cols de 2 L et 500 mL dans le soxhlet. Le montage a été complété par un réfrigérant et un chauffe ballon pour porter à ébullition le solvant dans le ballon (environ 68 °C). L'extraction a duré 10 h après le dernier siphon, puis le l'extrait hexanique a été filtré puis évaporé. 185 g ou 37 % de CNSL a été obtenu.
- [0298] **Exemple 2** *séparation des composants du CNSL*
- [0299] De l'acide anacardique et du cardol ont été isolés du mélange CNSL obtenu dans l'exemple 1 selon la procédure décrite dans Phani Kumar P, Paramashivappa R, Vi-thayathilPJ, Subba Rao PV, Srinivasa Rao A. J Agric Food Chem. 2002;50:4705–4708.
- [0300] **Exemple 3** *synthèse d'ester oxyacétique de l'acide anacardique*

[0301] [Chem.28]



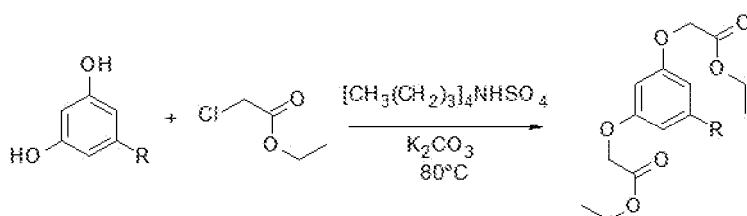
[0302] 8,6 g (25 mmol) de l'acide anacardique ont été ajoutés à 25 mL de chloroacétate d'éthyle (10 mol/mol), en présence de 7 g (2,2 mol/mol) de carbonate de potassium et 875 mg (10% molaire) de sulfate acide de tétrabutylammonium. Le milieu réactionnel a été chauffé à 80°C pendant 24 h. Des sels (chloroacétate de potassium) ont été formés avec les produits recherchés. Après refroidissement, le milieu réactionnel a été filtré et est le filtrat a été évaporé pour récupérer les produits et l'excès de chloroacétate d'éthyle. Puis le résidu (sel) de la filtration a été lavé avec 100 mL d'acétate d'éthyle pour récupérer les restes des produits. Après évaporation de l'extrait acétate d'éthyle, 92% d'ester oxyacétique d'acide anacardique a été obtenu sous forme d'huile de couleur marron.

[0303] RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ (ppm) 7,4-6,7 (m, 3H, CH aromatique); 5,8-5 (m, 5H, -CH₂CH=CHCH₂-; -CH₂CH=CH₂); 4,7 (s, 2H, -O-CH₂-C=O); 4,3 (m, 2H, O-CH₂-CH₃); 2,7 (m, 2H, Ar-CH₂CH₂CH₂-); 2,5-1,1 (m, 12H, -CH₂CH₂CH₂-); 0,9 (m, 3H, -CH₃).

[0304] CCM : éluant Hexane/AcOEt (8/2, V/V), révélateur : Vanilline sulfurique

[0305] **Exemple 4** synthèse d'esters di-oxyacétiques du cardol

[0306] [Chem.29]



[0307] 7,9 g (25 mmol) de cardol ont été ajoutés à 25 mL de Chloroacétate d'éthyle (10 mol/mol) en présence de 7 g (2,2 mol/mol) de carbonate de potassium et 875 mg (10% molaire) de sulfate acide de tétrabutylammonium. Le milieu réactionnel a été chauffé à 80°C pendant 24 h. Des sels (chloroacétate de potassium) ont été formés avec les produits recherchés. Après refroidissement, la suspension a été filtrée et le filtrat évaporé pour récupérer les produits et l'excès de chloroacétate d'éthyle. Puis le résidu (sel) de la filtration a été lavé avec 100 mL d'acétate d'éthyle pour récupérer les restes des produits. Après évaporation de l'extrait acétate d'éthyle, 95 % d'ester oxyacétique du cardol a été obtenu sous forme d'huile de couleur marron.

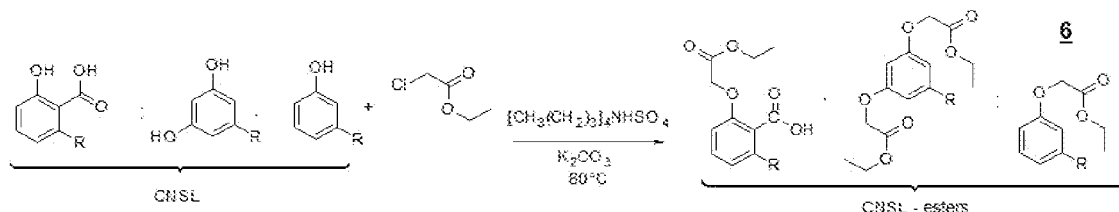
[0308] RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ (ppm) 6,3 (s, 3H, CH aromatique); 5,8-5 (m,

5H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4,7 et 4,55 (s, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$); 4,3 (m, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 2,8 (m, 2H, $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 2,5-1,1 (m, 12H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 0,9 (m, 3H, $-\text{CH}_3$).

[0309] CCM : éluant Hexane/AcOEt (8/2, V/V), révélateur : Vanilline sulfurique

[0310] **Exemple 5** *synthèse des esters oxyacétiques du CNSL*

[0311] [Chem.30]



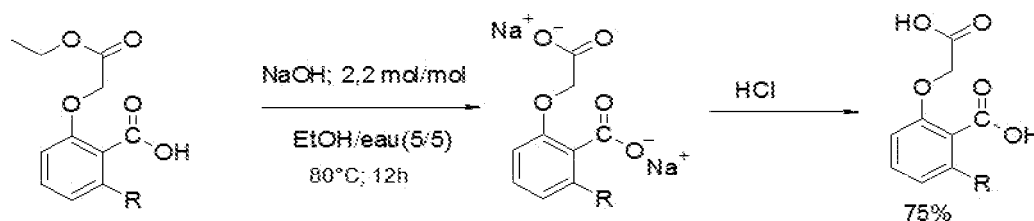
[0312] 34,2 g (~100 mmol) de CNSL ont été ajoutés à 100 mL de Chloroacétate d'éthyle (10 mol/mol) puis: 28 g ou 2,2 mol /mol de carbonate de potassium et 4 g ou 10% en mol de Sulfate acide de tétrabutylammonium ont été ajoutés. Le mélange a été chauffé à 80°C pendant 24 h. Après refroidissement, la solution a été filtrée pour éliminer les sels formés. Le filtrat a été évaporé pour récupérer les produits et l'excès de chloroacétate d'éthyle. Puis, le résidu (sel) a été lavé avec 200 mL d'acétate d'éthyle pour récupérer les restes des produits. Après évaporation de l'extrait acétate d'éthyle, 93 % des esters oxyacétiques du CNSL ont été obtenu sous forme d'huile de couleur marron.

[0313] RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ (ppm) 6,7-7,4 (m, 3H, CH aromatique pour le dérivé d'acide anacardique); 6,5-6,3 (s, 3H, CH aromatique pour le dérivé du cardol); cependant, ceux du dérivé cardanol sont apparus en faible intensité. 5,8-4,8 (m, 15H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4,6-4,8 (s, 6H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$); 4,3 (m, 8H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 2,7 (m, 6H, $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 1,3-2,4 (m, 36H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 0,9 (m, 9H, $-\text{CH}_3$).

[0314] CCM : éluant Hexane/AcOEt (8/2, V/V), révélateur : Vanilline sulfurique

[0315] **Exemple 6** *synthèse d'acide oxyacétique de l'acide anacardique à partir de l'ester oxyacétique de l'acide anacardique*

[0316] [Chem.31]



[0317] 15,4 g ou 36 mmol d'ester oxyacétique de l'acide anacardique ont été mélangés avec 12,8 g (4,4 mol/mol) d'hydroxyde de sodium dans 180 mL de solution hydro alcoolique (1/1), et le mélange a été agité à une température de 80 °C pendant 12 h. Après refroidissement, une acidification par une solution d'HCl 2 N (35 mL) a été effectuée jusqu'à pH 3. 75 % d'acide oxyacétique de l'acide anacardique ont été

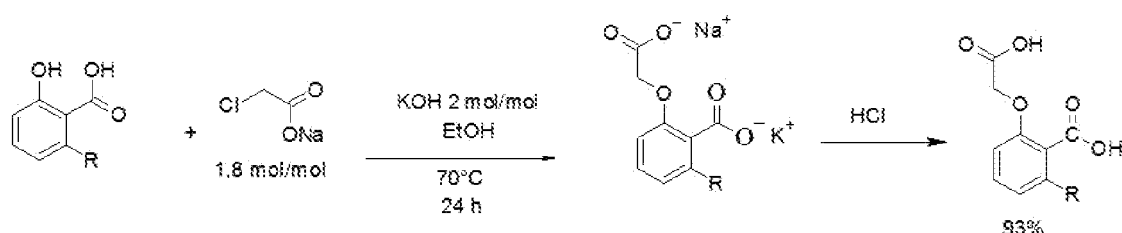
récupéré après évaporation de la phase acétate d'éthyle lors de la séparation liquide-liquide AcOEt/H₂O (100/100).

[0318] RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ(ppm) 7,25-6,7 (m, 3H, CH aromatique); 5,6-5 (m, 5H, -CH₂CH=CHCH₂-; -CH₂CH=CH₂); 4,7 (s, 2H, -CH₂-O-); 2,6 (m, 2H, Ar-CH₂CH₂CH₂-); 2,4-1,1(m,12H, -CH₂CH₂CH₂-); 0,9 (m, 3H, -CH₃).

[0319] CCM : éluant AcOEt/AcOH (9/1, V/V), révélateur : Vanilline sulfurique

[0320] **Exemple 7** *synthèse de l'acide oxyacétique de l'acide anacardique avec le chloracétate de sodium*

[0321] [Chem.32]



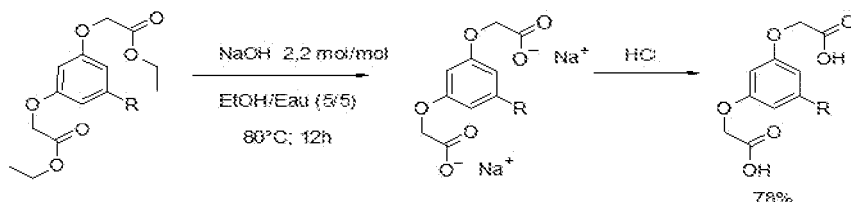
[0322] 3,42 g ou 10 mmol d'acide anacardique ont été mélangés avec 1,8 mol/mol de chloroacétate de sodium en présence de 2 mol/mol d'hydroxyde de potassium dans 10 mL d'éthanol, puis le mélange a été agité à une température de 70 °C pendant 24 h. Après refroidissement, une acidification par une solution d'HCl 2 N (7,8 mL) a été effectuée jusqu'à pH 3. Une séparation liquide-liquide AcOEt/H₂O (100/100) a été effectuée, puis la phase organique a été lavée 3 fois par de l'eau (100ml) pour éliminer les sels. La phase acétate d'éthyle a été séchée et évaporée pour obtenir 93 % d'acide oxyacétique de l'acide anacardique sous forme d'un produit pâteux de couleur marron.

[0323] RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ(ppm) 7,25-6,7 (m, 3H, CH aromatique); 5,6-5 (m, 5H, -CH₂CH=CHCH₂-; -CH₂CH=CH₂); 4,7 (s, 2H, -CH₂-O-); 2,6 (m, 2H, Ar-CH₂CH₂CH₂-); 2,4-1,1(m,12H, -CH₂CH₂CH₂-); 0,9 (m, 3H, -CH₃).

[0324] CCM : éluant AcOEt, révélateur : Vanilline sulfurique

[0325] **Exemple 8** *synthèse d'acides di-oxyacétiques du cardol à partir de l'ester oxyacétique du cardol*

[0326] [Chem.33]



[0327] 17,5 g ou 36 mmol d'ester oxyacétique du cardol ont été mélangés avec 12,8 g ou 4,4 mol/mol de l'hydroxyde de sodium dans 180 mL de solution hydro-alcoolique (1/1), puis le mélange a été agité à une température de 80 °C pendant 12 h. Après refroidissement, une acidification par la solution de HCl 2 N (34 mL) a été effectuée jusqu'à

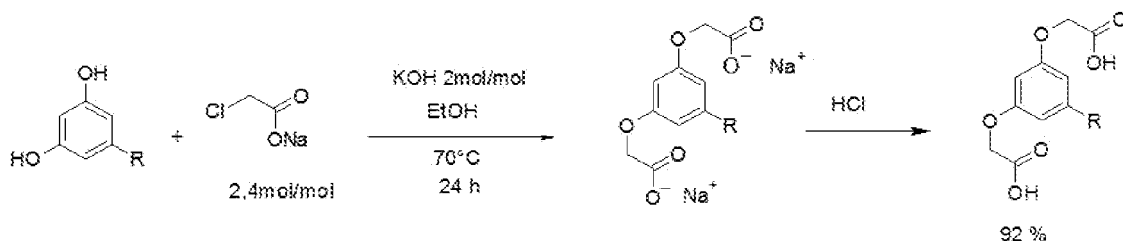
pH 3. 78 % d'acides di-oxyacétiques du cardol ont été récupéré ont été récupéré après évaporation de la phase acétate d'éthyle lors de la séparation liquide-liquide AcOEt/H₂O (100/100). C'est un produit pâteux de couleur marron.

[0328] RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ (ppm) 6,45-6,29 (s, 3H, CH aromatique); 5,7-5 (m, 5H, -CH₂CH=CHCH₂-; -CH₂CH=CH₂); 4,66 (s, 2H, -CH₂-O-); 2,8 (m, 2H, Ar-CH₂CH₂CH₂-); 1,3-2,6(m,12H, -CH₂CH₂CH₂-); 0,9 (m, 3H, -CH₃).

[0329] CCM : éluant AcOEt/AcOH (9/1, V/V), révélateur : Vanilline sulfurique

[0330] **Exemple 9** synthèse d'acides di-oxyacétiques du cardol avec chloroacétate de sodium

[0331] [Chem.34]

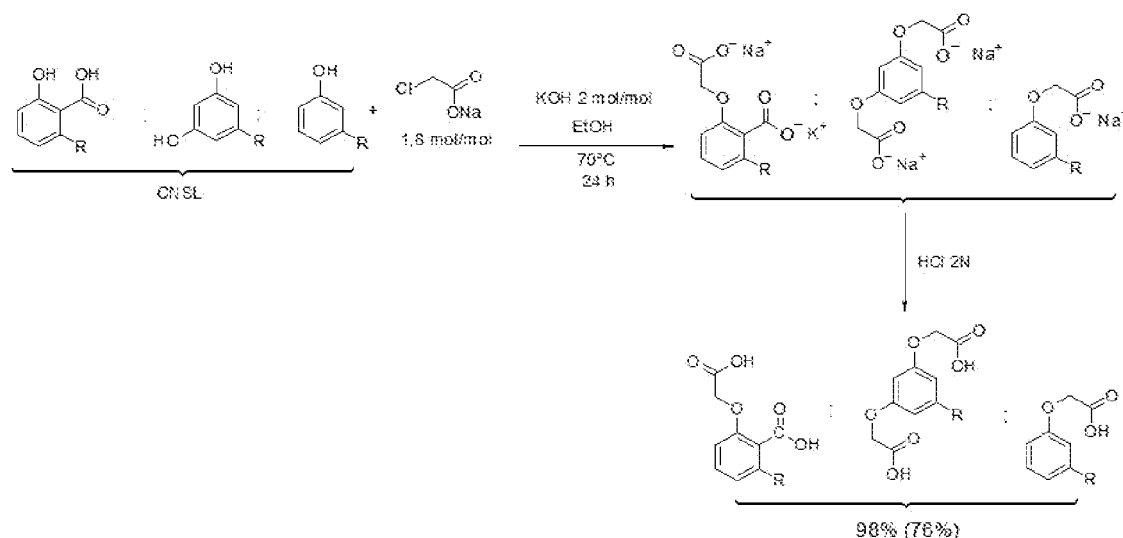


[0332] 4 g ou 10 mmol du cardol ont été mélangés avec 2,4 mol/mol de chloroacétate de sodium en présence de 2 mol/mol d'hydroxyde de potassium dans 10 mL d'éthanol à une température de 70 °C pendant 24 h. Après refroidissement, une acidification par la solution de HCl 2N (8,2 mL) a été effectuée jusqu'à pH 3. Une séparation liquide-liquide AcOEt/H₂O (100/100) a été effectuée, ensuite des lavages successifs 3 fois à l'eau (100ml) ont été faits pour éliminer les sels. Puis la phase acétate d'éthyle a été évaporée et 92 % d'acides di-oxyacétiques du cardol (**11**) ont été récupéré. C'est un produit pâteux de couleur marron.

[0333] CCM : éluant AcOEt, révélateur : Vanilline sulfurique

[0334] **Exemple 10** synthèse des acides oxyacétiques du CNSL

[0335] [Chem.35]



- [0336] 34,2 g ou 100 mmol de CNSL ont été mélangés avec 1,8 mol/mol de chloroacétate de sodium en présence de 2 mol/mol d'hydroxyde de potassium dans 100 mL d'éthanol, puis le mélange a été agité à une température de 70 °C pendant 24 h. Après refroidissement, une acidification par la solution de HCl 2 N 80 mL a été effectuée jusqu'à pH 3. Une séparation liquide-liquide AcOEt/H₂O (200/200) a été effectuée, puis la phase organique a été lavée 3 fois à l'eau (200ml) pour éliminer les sels. La phase acétate d'éthyle a été évaporée et 98 % d'acides oxyacétiques du CNSL brut ont été récupérés. Le produit obtenu est très coloré (marron noir) et une décoloration avec de charbon actif a été réalisée. Les acides oxyacétiques de CNSL ont été mélangés avec 50% en masse de charbon actif dans l'acétate d'éthyle 100 mL. La suspension a été agitée à température ambiante pendant 5h. Après filtration et lavage successifs à l'acétate d'éthyle, 76 % d'acides oxyacétiques du CNSL ont été récupérés après évaporation, sous la forme d'un produit pâteux de couleur marron clair.
- [0337] RMN ¹H (300 MHz, MeOD, TMS): δ (ppm) 6,7-7,4 (m, 3H, CH aromatique pour le dérivé d'acide anacardique); 6,5-6,3 (s, 3H, CH aromatique pour le dérivé du cardol); cependant, ceux du dérivé cardanol sont apparus en faible intensité. 5,8-4,8 (m, 15H, -CH₂CH=CHCH₂-; -CH₂CH=CH₂); 4,6-4,8 (s, 6H, -CH₂-O-); 2,7 (m, 6H, Ar-CH₂CH₂CH₂-); 1,3-2,4(m,36H, -CH₂CH₂CH₂-); 0,9 (m, 9H, -CH₃).
- [0338] CCM : éluant AcOEt, révélateur : Vanilline sulfurique
- [0339] La [Fig.1] montre l'analyse CCM des matières premières, et des produits obtenus.
- [0340] Les Figures 2 et 3 montrent respectivement les spectres RMN du proton et du carbone du produit obtenu.
- [0341] **Exemple 11** *test de séchage des dérivés acides oxyacétiques*
- [0342] Les tests de séchage ont été réalisés sur une plaque de verre. Chacun des produits a été solubilisé dans de l'AcOEt (100 mg/mL) puis versé sur la plaque de verre. Les produits ont été séchés à l'air à température ambiante puis dans une étuve à 60°C s'il n'y a pas de séchage à température ambiante. Un test du doigt collant a été réalisée toutes les 2h, pour apprécier le séchage des produits.
- [0343] Les acides di-oxyacétiques du cardol, obtenus selon l'exemple 8 ou 9, ont séchés et ce après une journée à l'air à température ambiante (Figure 4A).
- [0344] Le mélange d'acides oxyacétiques du CNSL, obtenu selon l'exemple 10, a séché à 60°C dans une étuve (Figure 4B).
- [0345] Les produits séchés sont insensibles à l'eau et à l'hexane mais se décolle au contact de l'acétone et de l'acétate d'éthyle.
- [0346] **Exemple 12** *test de séchage des dérivés acides oxyacétiques avec 10% en masse de kaolin*
- [0347] Des tests avec des mélanges kaolin-acides oxyacétiques aussi ont été effectués. Le mélange kaolin- acides oxyacétiques du CNSL, obtenu selon l'exemple 10, ont été secs

à l'air à température ambiante après 3 j (Figure 5A), le mélange kaolin-acide oxyacétique du cardol a été sec après 1 j (Figure 5B) et le mélange kaolin-acide oxyacétique de l'acide anacardique a été sec après 3 j (Figure 5C).

[0348] Il est donc possible de formuler des peintures à partir de ces dérivés d'acides oxyacétiques, car les charges (kaolin) ont des effets sur la vitesse de séchage de ces monomères.

[0349] **Exemple 13** *formulations des peintures à partir des acides oxyacétiques du CNSL*

[0350] 3g ou 7,5 mmol (30% en masse) d'acides oxyacétiques du CNSL (liant) ont été mélangé avec 1,2 g de dolomie (charge) (12% en masse) et 8 % ou 0,8 g d'oxyde de fer rouge (pigment) dans une coupe en métal. Le tout est mélangé avec 50 % ou 5 mL de diluant (Eau) contenant 1% de NaOH en mol du liant. Le mélange a été agité avec un agitateur mécanique (700 tours/min) à température ambiante pendant 20 à 30 min jusqu'à avoir une émulsion stable. Une peinture de bonne texture et de bonne viscosité a été obtenue.

[0351] Différentes plaques (plaque de verre, plaque de métal, plaque de bois, morceau de ciment) ont été peintes avec du pinceau et même le mur extérieur de notre laboratoire pour tester l'efficacité de la peinture. Les peintures sur les plaques ont séchées après 1j à 4 j. Et après chaque séchage, des tests de sensibilité à l'eau ont été réalisés. Des images de peintures obtenues sont montrées dans la [Fig.6].

[0352] Ainsi, une photo de la peinture telle qu'obtenue dans le mélangeur est montrée dans la Figure 6A, et la Figure 6B montre la peinture après la mise en pot. Les Figures 6C à 6F montrent des surfaces revêtues avec la peinture de la Figure 6B, à savoir : le mur du laboratoire à Antananarivo (6C), une brique (3D), des surfaces en bois et en verre (6E), et le mur du laboratoire à Antananarivo (6F) après 8 mois.

[0353] Les revêtements sont restés stables, y compris à l'extérieur (peinture d'une petite surface du mur extérieur du laboratoire à Antananarivo) pendant 8 mois (durée de l'observation).

[0354] Le tableau 1 suivant montre différentes formulations de revêtement qui ont été réalisées, et testées dans la formation de peintures selon la procédure ci-dessus. L'ensemble des produits testés sèchent sur des surfaces diverses, et sont donc utilisables comme composition de revêtement. La dernière colonne renseigne la « Sensibilité à l'eau après séchage ».

[0355] Il a été mis en évidence que les compositions « RMM 249, RMM 250, RMN 251 et RMN 252 sont sensibles à l'eau. En d'autres termes, même si ces peintures sont sèches, elles ne restent pas sur la surface en question quand elles sont exposées à l'eau. Ces peintures peuvent néanmoins avoir un intérêt pratique, par exemple dans le cadre d'un affichage temporaire.

Tableau 1 : Essais de formulation des peintures

[0356]

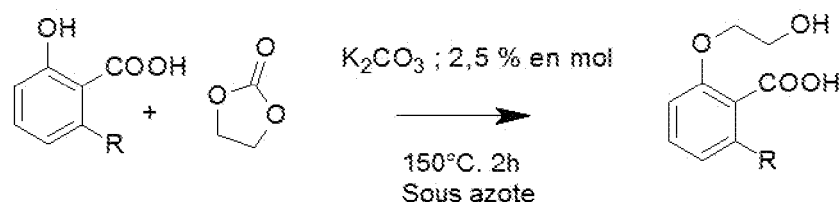
Réf	Liant	Charge	Pigment	Solvant	Sensibilité à l'eau après séchage
RMM 249	5g (25%) + 500mg NaHCO ₃	Carbonate grade 2Q prochimad (CaCO ₃) 5g ou 25 %	Oxyde de fer bleu 10 % ou 2g	Eau 15 ml	Sur le verre: oui Sur le métal: oui Sur le bois: oui
RMM 250	5g (25%) + 500mg NaHCO ₃	TALC (Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂) 5g ou 25 %	Oxyde de fer jaune py 42 10 % ou 2g	Eau 10 ml	Sur le verre: oui Sur le métal: oui Sur le bois: oui
RMM 251	5g (25%) + 500mg NaHCO ₃	Dolomie 20 (CaMg(CO ₃) ₂) 5g ou 25 %	Oxyde de fer jaune py 42 10 % ou 2g	Eau 10 ml	Sur le verre: oui Sur le métal: oui Sur le bois: non
RMM 252	5g (25%) + 500mg NaHCO ₃	Kaolin (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄) 5g ou 25 %	Oxyde de fer vert 10 % ou 2g	Eau 10ml	Sur le verre: oui Sur le métal: oui Sur le bois: non
RMM 265	3,5 g (35%)	Dolomie fine (CaMg(CO ₃) ₂) 1,5g ou 15 %	Oxyde de fer rouge 10 % ou 1g	Eau/ EtOH 3 g/1 g	Sur le verre: non Sur le métal: non Sur le bois: non Sur le ciment: non
RMM 266	4 g (40%)	Dolomie fine (CaMg(CO ₃) ₂) 1g ou 10 %	Oxyde de fer rouge 10 % ou 1g	Eau/ EtOH 3g /1g	Sur le verre: non Sur le métal: non Sur le bois: non Sur le ciment: non
RMM 274	3 g (30 %)	Dolomie fine (CaMg(CO ₃) ₂) 1,2g ou 12 %	Oxyde de fer rouge 8 % ou 0,8 g	Eau/ EtOH 4,5g / 0,5g	Sur le verre: non Sur le métal: non Sur le bois: non Sur le ciment: non
RMM 269	3,5 g (35%)	Dolomie fine (CaMg(CO ₃) ₂) 1,5g ou 15 %	Oxyde de fer rouge 10 % ou 1g	Eau/ NaOH 1N 3 ml/ 1ml	Sur le verre: non Sur le métal: non Sur le bois: non Sur le ciment: non

RMM 271	3 g (30 %)	Dolomie fine (CaMg(CO ₃) ₂) 1,2g ou 12 %	Oxyde de fer rouge 8 % ou 0,8 g	Eau/ NaOH 1N 4ml /1ml	Sur le verre: non Sur le métal: non Sur le bois: non Sur le mur: non Sur le ciment: non
RMM 270	3 g (30 %)	Dolomie fine (CaMg(CO ₃) ₂) 1,2g ou 12 %	Oxyde de fer rouge 8 % ou 0,8 g	Eau/ NaOH 5ml/ 10% en mol du liant	Sur le verre: non Sur le métal: non Sur le bois: non Sur le mur: non Sur le ciment: non
RMM 272	3 g (30 %)	Dolomie fine (CaMg(CO ₃) ₂) 1,2g ou 12 %	Oxyde de fer rouge 8 % ou 0,8 g	Eau/ NaOH 5ml/ 5% en mol du liant	Sur le verre: non Sur le métal: non Sur le bois: non Sur le mur: non Sur le ciment: non
RMM 273	3 g (30 %)	Dolomie fine (CaMg(CO ₃) ₂) 1,2g ou 12 %	Oxyde de fer rouge 8 % ou 0,8 g	Eau/ NaOH 5ml/ 2% en mol du liant	Sur le verre: non Sur le métal: non Sur le bois: non Sur le mur: non Sur le ciment: non
RMM 275	3 g (30 %)	Dolomie fine (CaMg(CO ₃) ₂) 1,2g ou 12 %	Oxyde de fer rouge 8 % ou 0,8 g	Eau/ NaOH 5ml/ 1% en mol du liant	Sur le verre: non Sur le métal: non Sur le bois: non Sur le mur: non Sur le ciment: non

[0357] Ainsi sans séparation des constituants du CNSL, en une étape de synthèse des liants pour peinture, compatibles avec de nombreuses charges et de nombreux pigments, ont été obtenus. La préparation de ces peintures est particulièrement simple puisqu'elle ne nécessite pas l'introduction de solvant organique ou de composés surfactants, antimoissures ou épaississants.

[0358] **Exemple 14** *synthèse d'oxyéthanol de l'acide anacardique*

[0359] [Chem.36]



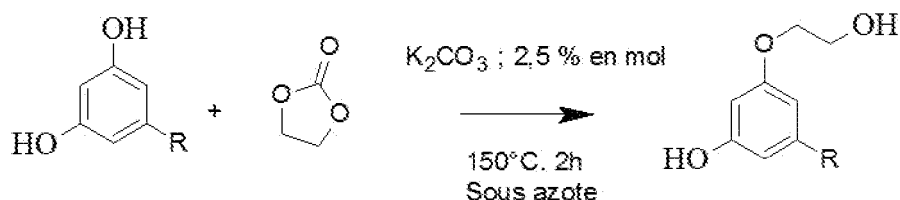
[0360] 10 mmol ou 3,42 g de l'acide anacardique ont été mélangés avec 2,1 g (24 mmol) de l'éthylène carbonate en présence de carbonate de potassium (2,5% molaire). Le mélange a été agité à 150 °C sous atmosphère d'azote pendant 2 h. Un rendement brut de 95 % a été obtenu . Le produit a été purifié par colonne chromatographique avec un système d'éluant (Hexane 500 mL) et de la silice de masse égale à 10 fois la masse du produit. Le produit attendu a été isolé sous la forme d'une huile marron, avec un rendement de 25%.

[0361] RMN ^1H (300 MHz, CD_3OD , TMS): δ (ppm) 7,25-6,7 (m, 3H, CH aromatique); 5,6-5 (m, 5H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4 et 3,8 (m, 4H, $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$); 2,6 (m, 2H, $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 2,4-1,1(m,12H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 0,9 (m, 3H, $-\text{CH}_3$).

[0362] CCM: Hexane/AcOEt (8/2, V/V)

[0363] **Exemple 15** *synthèse des oxyéthanol du Cardol*

[0364] [Chem.37]



[0365] 10 mmol ou 4 g du cardol a été mélangées avec 2,1 g (24 mmol) de l'éthylène carbonate en présence de carbonate de potassium (2,5% molaire). Le mélange a été agité à 150 °C sous atmosphère d'azote pendant 2 h. Un rendement brut de 95% a été obtenu. Pour purifier le produit, une colonne chromatographique a été faite avec un système d'éluant (Hexane/AcOEt, 80 /20 ; V/V) et de la silice de masse égale à 10 fois la masse du produit et un rendement isolé de 52 % a été obtenu.

[0366] L'oxyéthanol du cardol purifié a de l'aspect huileux de couleur marron. Il a été analyse en RMN ^1H dans le $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$, avec une fréquence de 300 MHz.

[0367] RMN ^1H (300 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$, TMS): δ (ppm) 6,45-6,29 (s, 3H, CH aromatique); 5,7-5 (m, 5H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4 et 3,8 (m, 8H, $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$); 2,8 (m, 2H, $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 1,3-2,6(m,12H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 0.9 (m, 3H, $-\text{CH}_3$).

[0368] **Exemple 16** *test de séchage des dérivés oxyéthanol*

[0369] Les dérivés oxyéthanol obtenus selon les exemples 14 et 15 ont été testés dans des

essais de séchage.

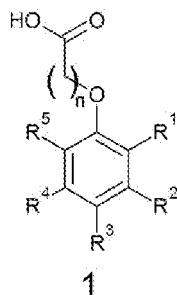
- [0370] Les tests ont été réalisés sur une plaque de verre. Chacun des produits a été solubilisé dans l'AcOEt (100 mg/mL) sur la plaque de verre, puis séchés à l'air. Un test du doigt collant a été réalisée chaque jour, pour apprécier le séchage des produits.
- [0371] Même après 10 jours, aucun séchage n'a été constaté, les produits ont restés très collants comme au première jour, y compris à 60°C.
- [0372] Ainsi, il a été démontré que les composés ne comprenant pas 2 acides carboxyliques dans leur structure ne sèchent pas.
- [0373] **Exemple 17** *test de séchage des dérivés esters oxyacétiques*
- [0374] Les dérivés *esters oxyacétiques* obtenus selon l'exemples 5 ont été testés dans des essais de séchage.
- [0375] Deux types de tests ont été réalisés : l'un avec une planchette de bois et l'autre sur une plaque de verre. Chacun des produits a été solubilisé dans l'AcOEt (100 mg/mL) puis versé sur la planche en bois et la plaque de verre. Puis les produits ont été séchés à l'air à température ambiante ou à 60°C en étuve. Un test du doigt collant a été réalisée chaque jour, pour apprécier le séchage des produits.. Même après 10 jours, aucun séchage n'a été constaté, les produits ont restés très collants.
- [0376] Ainsi, il a été démontré que les composés ne comprenant pas 2 acides carboxyliques dans leur structure ne sèchent pas.

Revendications

[Revendication 1]

Utilisation d'au moins un composé de Formule 1, comme précurseur d'un liant dans une composition de revêtement

[Chem.38]

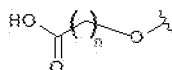


,

Formule 1 dans laquelle :

- $n = 1, 2, 3$ ou 4 ,
- les substituants R^1, R^2, R^3, R^4 et R^5 sont indépendamment choisis parmi :
 - un atome d'hydrogène,
 - un groupement alkyle de 1 à 18 carbones,
 - un groupement alkényle de 2 à 18 carbones,
 - un groupement choisi parmi un acide carboxylique ou

[Chem.39]

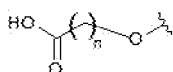


,

n ayant la même signification que dans la Formule 1,
et dans laquelle :

- au moins un des substituants R^1, R^2, R^3, R^4 ou R^5 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones, et
- au moins un des substituants R^1, R^2, R^3, R^4 ou R^5 est un groupement choisi parmi un acide carboxylique ou

[Chem.40]



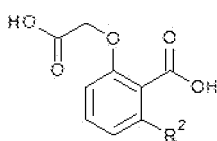
,

n ayant la même signification que dans la Formule 1,
dans laquelle la composition de revêtement est une peinture, un vernis,
une laque ou une lasure.

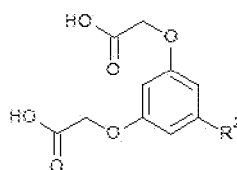
[Revendication 2]

Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle la composition
comprend au moins un composé de Formule 4, ou au moins un composé
de Formule 5, ou un mélange de ces composés

[Chem.41]



4



5

,

dans lesquelles :

- le substituant R^2 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones,

en particulier dans lesquelles :

- le substituant R^2 est choisi parmi un groupe pentadéca-8,11,14-triényle, un groupe pentadéca-8,11-diénylène, un groupe pentadéc-8-enyle et un groupe pentadécyle, ou un mélange de ces groupes.

[Revendication 3]

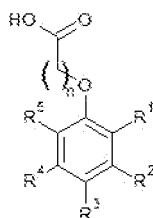
Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle le au
moins un composé de Formule 1, 4 ou 5, est dérivé de CNSL, en par-
ticulier de CNSL brut non décarboxylé,
notamment d'un mélange de composés de Formule 1, 4 ou 5, obtenu à
partir de CNSL, en particulier à partir de CNSL brut non décarboxylé,
ledit composé de Formule 4 étant dérivé de l'acide anacardique, ledit
composé de Formule 5 étant dérivé du cardol.

[Revendication 4]

Composition de revêtement choisie parmi une peinture, un vernis, une
laque et une lasure, ladite composition comprenant :

- au moins un composé de Formule 1-B

[Chem.42]

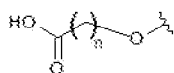


1-B

,
dans laquelle :

- $n = 1, 2, 3$ ou 4 ,
- les substituants R^1, R^2, R^3, R^4 et R^5 sont indépendamment choisis parmi :
 - un atome d'hydrogène,
 - un groupement alkyle de 1 à 18 carbones,
 - un groupement alkényle de 2 à 18 carbones,
 - un groupement choisi parmi un acide carboxylique ou

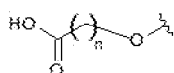
[Chem.43]



,
n ayant la même signification que dans la Formule 1-B,
et dans laquelle :

- au moins un des substituants R^1, R^2, R^3, R^4 ou R^5 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones, et
- au moins un des substituants R^1, R^2, R^3, R^4 ou R^5 est un groupement choisi parmi un acide carboxylique ou

[Chem.44]



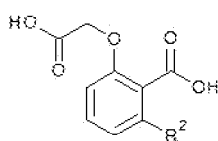
,

n ayant la même signification que dans la Formule 1-B,
ladite composition comprenant :

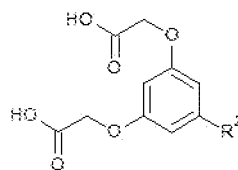
- un pigment et/ou une huile et/ou une charge, et
- optionnellement un solvant.

[Revendication 5]

Composition de revêtement selon la revendication 4, dans laquelle la composition comprend au moins un composé de Formule 4-B, ou au moins un composé de Formule 5-B, ou un mélange de ces composés [Chem.45]



4-B



5-B

,
dans lesquelles :

- le substituant R^2 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones.

en particulier dans lesquelles :

- le substituant R^2 est choisi parmi un groupe pentadéca-8,11,14-triényle, un groupe pentadéca-8,11-diényle, un groupe pentadec-8-enyle et un groupe pentadécyle, ou un mélange de ces groupes.

[Revendication 6]

Composition de revêtement selon l'une des revendications 4 ou 5, dans laquelle le au moins un composé de Formule 1-B, 4-B ou 5-B, est dérivé de CNSL, en particulier de CNSL brut non décarboxylé, notamment d'un mélange de composés de Formule 1-B, 4-B ou 5-B, obtenu à partir de CNSL, en particulier à partir de CNSL brut non décarboxylé, ledit composé de Formule 4-B étant dérivé de l'acide anacardique, ledit composé de Formule 5-B étant dérivé du cardol.

[Revendication 7]

Composition de revêtement selon l'une des revendications 4 à 6, dans laquelle :

- le au moins un composé de Formule 1-B, 2-B, 3-B, 4-B ou 5-B est présent à raison de 5 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition, et/ou
- le pigment est présent à raison de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et/ou
- l'huile est présente à raison de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et/ou
- la charge est présente à raison de 0 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition, et/ou
- le solvant est présent à raison de 0 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.

[Revendication 8] Composition de revêtement selon l'une des revendications 4 à 7, dans laquelle :

- le pigment est choisi parmi l'oxyde de fer rouge, l'oxyde de fer bleu et l'oxyde de fer jaune, et/ou
- l'huile est l'huile de lin, et/ou
- la charge est choisie parmi le carbonate de calcium, le talc, la dolomie le dioxyde de titane et le kaolin, et/ou
- le solvant est choisi parmi un alcool, ou un mélange eau/co-solvant, ou de l'eau comprenant un surfactant et/ou une base.

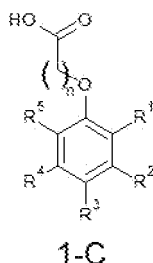
[Revendication 9] Procédé pour revêtir une surface, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- une étape A d'application d'une composition de revêtement sur une surface, pour obtenir une surface revêtue d'une composition de revêtement non-sèche,
- une étape B de séchage de la composition de revêtement non-sèche, pour obtenir surface revêtue d'une composition de revêtement sèche,

la surface étant notamment une surface en bois, en métal, en pierre, en plâtre, en papier, en verre, en textile ou en plastique, dans lequel la composition de revêtement comprend :

- au moins un composé de Formule 1-C

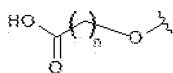
[Chem.46]



,
dans laquelle :

- $n = 1, 2, 3$ ou 4 ,
- les substituents R^1, R^2, R^3, R^4 et R^5 sont indépendamment choisis parmi :
 - un atome d'hydrogène,
 - un groupement alkyle de 1 à 18 carbones,
 - un groupement alkényle de 2 à 18 carbones,
 - un groupement choisi parmi un acide carboxylique ou

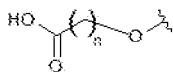
[Chem.47]



,
n ayant la même signification que dans la Formule 1-C,
et dans laquelle :

- au moins un des substituents R^1, R^2, R^3, R^4 ou R^5 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones, et
- au moins un des substituents R^1, R^2, R^3, R^4 ou R^5 est un groupement choisi parmi un acide carboxylique ou

[Chem.48]

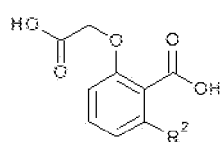


,

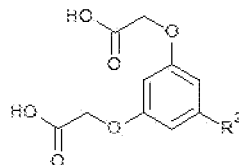
n ayant la même signification que dans la Formule 1-C,
ladite composition de revêtement étant une peinture, un vernis, une
laque ou une lasure.

[Revendication 10] Procédé pour revêtir une surface selon la revendication 9, dans lequel la composition de revêtement comprend au moins un composé de Formule 4-C, ou au moins un composé de Formule 5-C ou un mélange de ces composés

[Chem.49]



4-C



5-C

,
dans lesquelles :

- le substituant R^2 est un groupement alkényle de 2 à 18 carbones,

en particulier dans lesquelles :

- le substituant R^2 est choisi parmi un groupe pentadéca-8,11,14-triényle, un groupe pentadéca-8,11-diényl, un groupe pentadec-8-enyle et un groupe pentadécyle, ou un mélange de ces groupes.

[Revendication 11] Procédé pour revêtir une surface selon l'une des revendications 9 ou 10, dans lequel le au moins un composé de Formule 1-C, 4-C ou 5-C, est dérivé de CNSL, en particulier de CNSL brut non décarboxylé, notamment d'un mélange de composés de Formule 1-C, 4-C ou 5-C, obtenu à partir de CNSL, en particulier à partir de CNSL brut non décarboxylé, ledit composé de Formule 4-C étant dérivé de l'acide anacardique, ledit composé de Formule 5-C étant dérivé du cardol.

[Revendication 12] Procédé pour revêtir une surface selon l'une des revendications 9 à 11, dans lequel la composition de revêtement comprend en outre :

- une huile, notamment l'huile de lin, et/ou
- un pigment, notamment un pigment choisi parmi l'oxyde de

- fer rouge, l'oxyde de fer bleu et l'oxyde de fer jaune, et/ou
- une charge, notamment une charge choisie parmi le carbonate de calcium, le talc, la dolomie, le dioxyde de titane et le kaolin, et/ou
- un solvant, notamment un solvant choisi parmi un alcool, ou un mélange eau/co-solvant, ou de l'eau comprenant un surfactant et/ou une base.

[Revendication 13] Procédé pour revêtir une surface selon l'une des revendications 9 à 12, dans lequel :

- le au moins un composé de Formule 1-C, 2-C, 3-C, 4-C ou 5-C est présent, dans la composition de revêtement, à raison de 5 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition, et/ou
- le pigment est présent, dans la composition de revêtement, à raison de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et/ou
- l'huile est présente, dans la composition de revêtement, à raison de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et/ou
- la charge est présente, dans la composition de revêtement, à raison de 0 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition, et/ou
- le solvant est présent, dans la composition de revêtement, à raison de 0 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.

[Revendication 14] Procédé pour revêtir une surface selon l'une des revendications 9 à 13, dans lequel l'étape B de séchage est effectuée :

- en présence de lumière, notamment de la lumière issu d'une exposition au soleil et/ou
- en présence d'un initiateur de polymérisation, notamment choisi parmi de l'AIBN, le TEMPO et un peroxyde, et

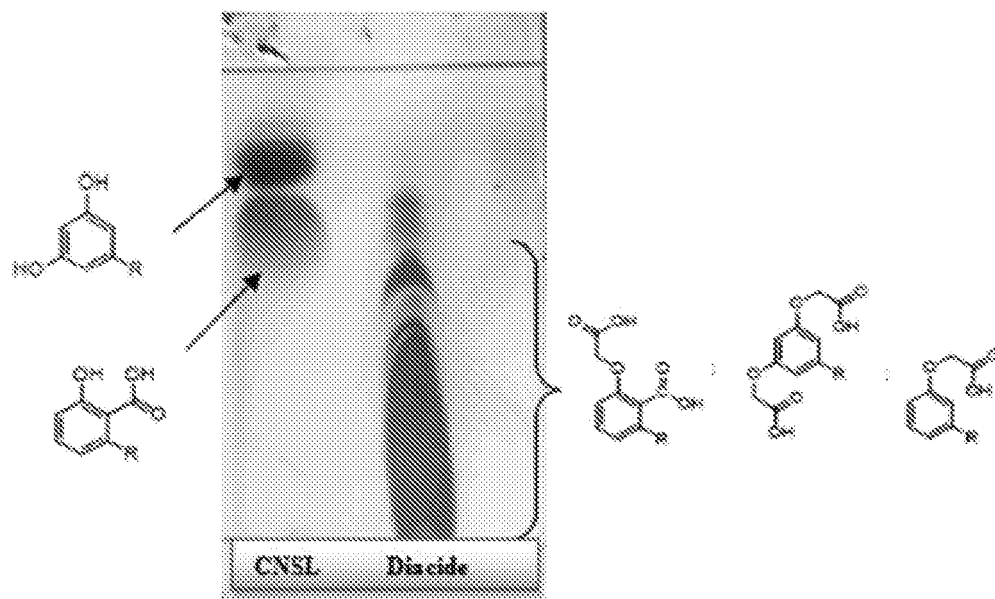
optionnellement à l'air libre,

ledit étape B de séchage étant notamment mise en œuvre pendant un

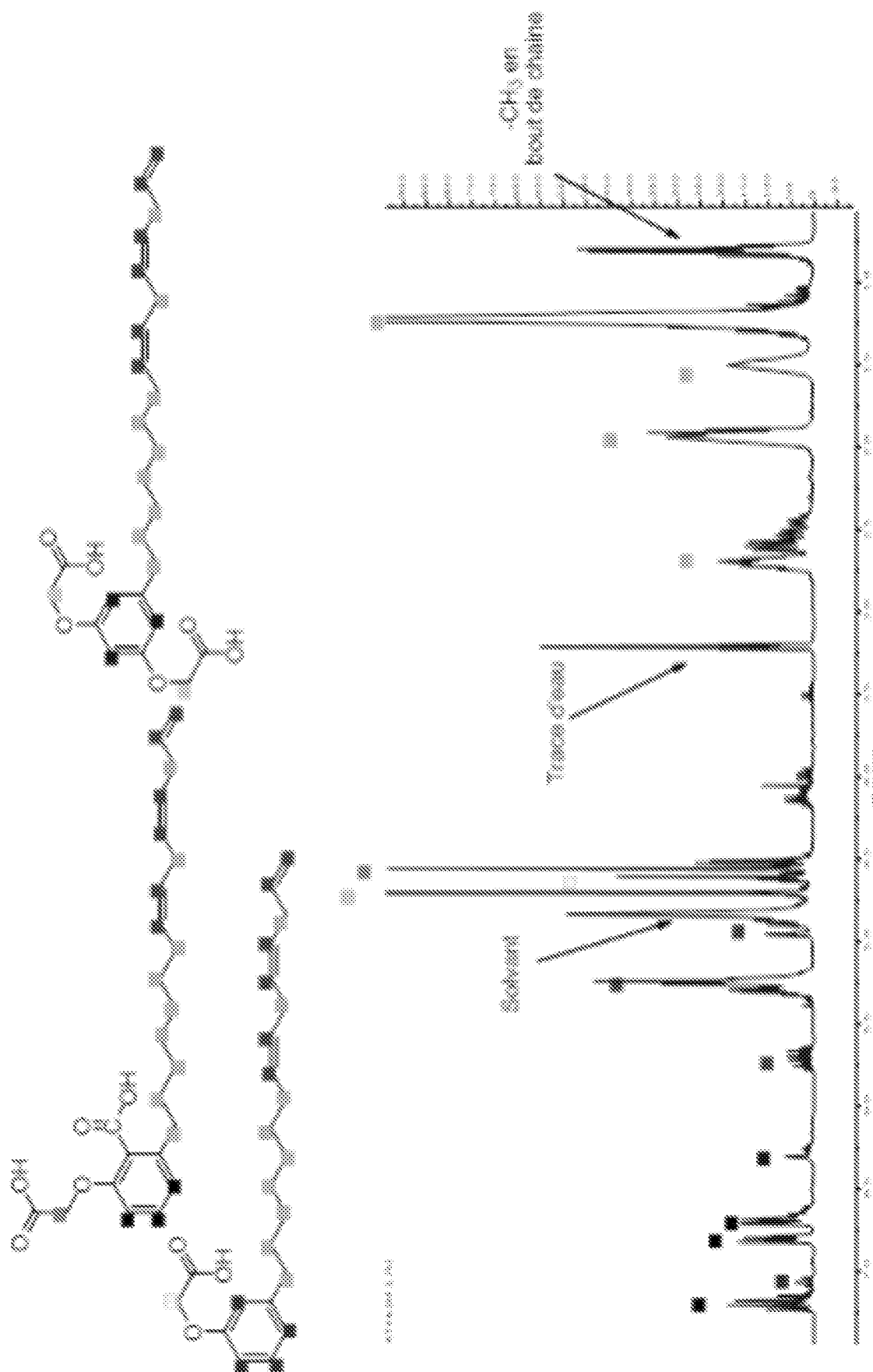
temps compris de 1 à 24 heures.

[Revendication 15] Surface revêtue susceptible d'être obtenue par le procédé pour revêtir une surface selon l'une des revendications 9 à 14.

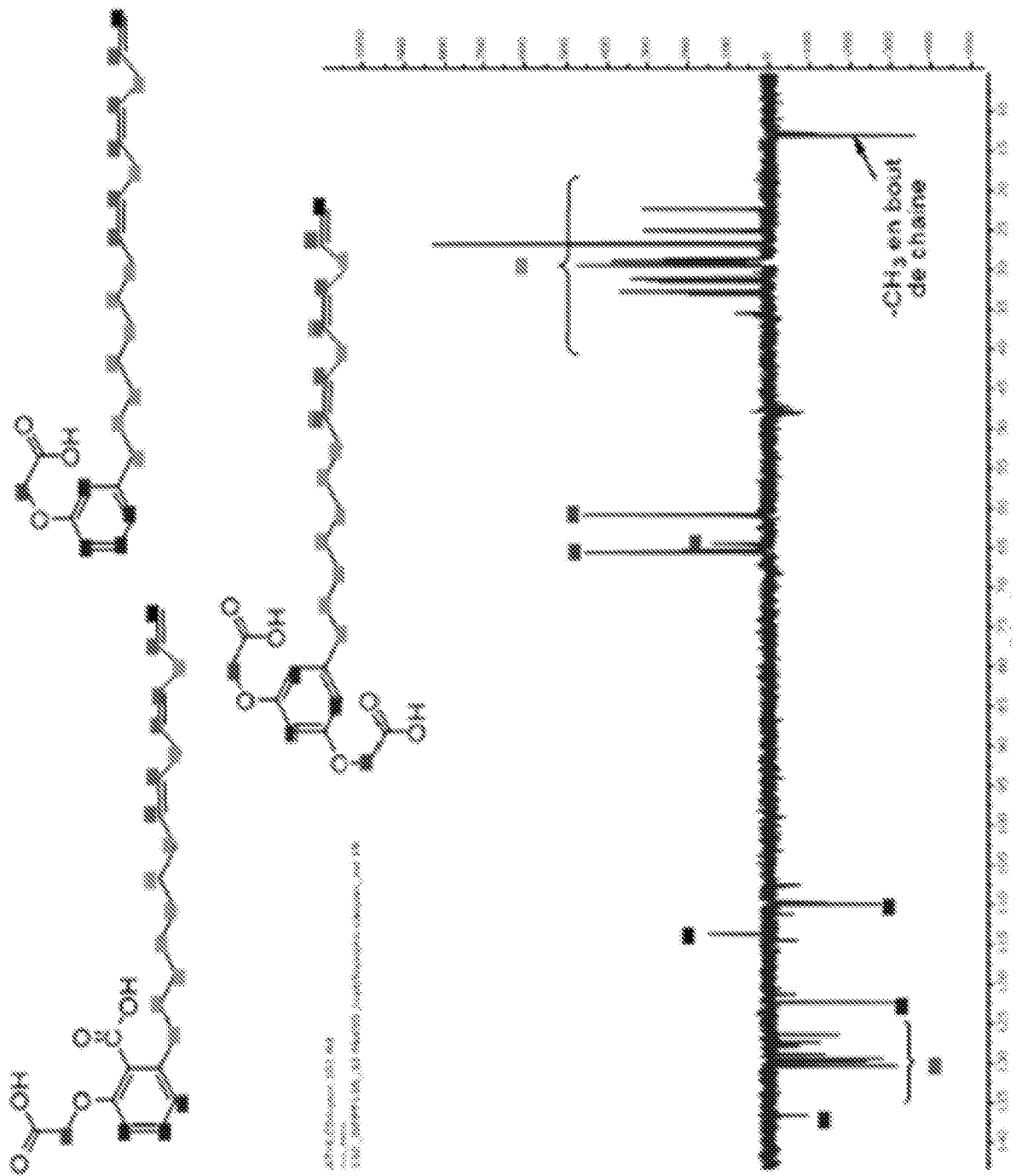
[Fig. 1]



[Fig. 2]



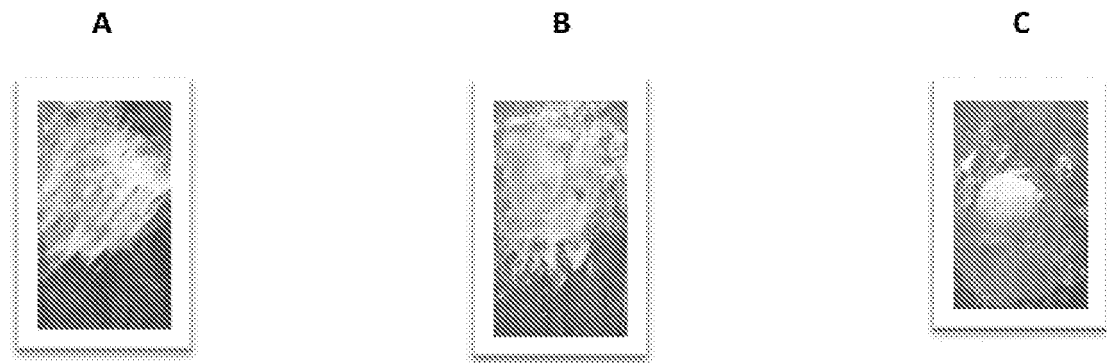
[Fig. 3]



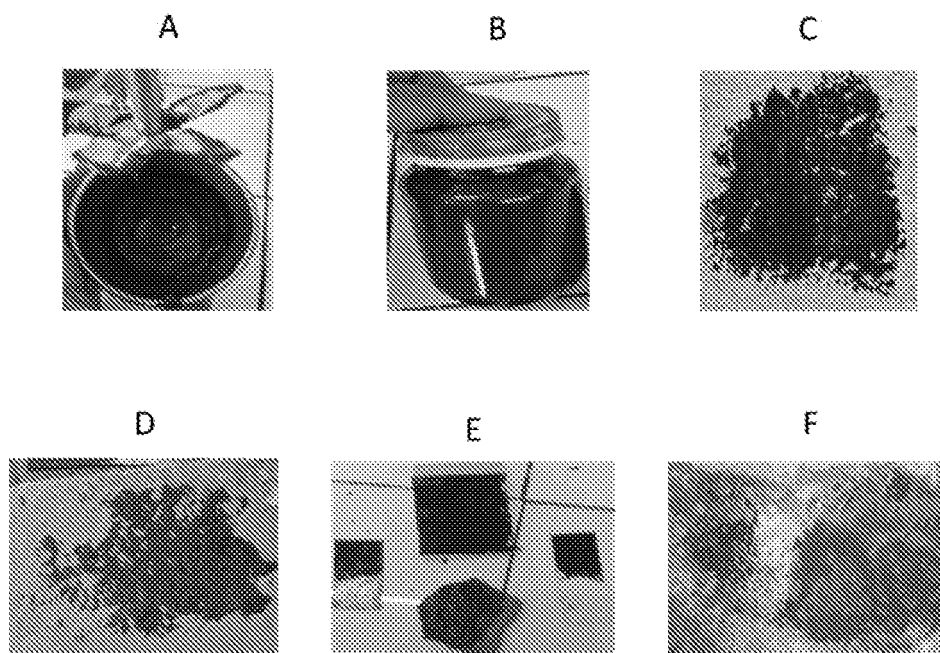
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 902056
FR 2114479

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		
X	JP 2006 111839 A (YASUHARA CHEMICAL CO LTD) 27 avril 2006 (2006-04-27) * alinéa [0003] – alinéa [0007] * * alinéa [0011] – alinéa [0013] * * alinéa [0019] – alinéa [0027] * * revendications 1-8 * -----	1-15	C08K5/092 C09D7/63 C09D193/00 C09D191/04
X	EP 2 527 410 A2 (POSCO [KR]) 28 novembre 2012 (2012-11-28) * alinéa [0001] * * alinéa [0003] * * alinéa [0006] * * revendications 1-14 * -----	1-15	
A	US 3 585 159 A (MIHARA KAZUYUKI ET AL) 15 juin 1971 (1971-06-15) * colonne 1, ligne 27 – colonne 2, ligne 10 * * revendications 1-15 * -----	1-15	
A	US 2020/263054 A1 (ZHOU QIXIN [US] ET AL) 20 août 2020 (2020-08-20) * revendications 1-18 * -----	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07C C08L C09J C09D
A	WO 2020/081405 A1 (UNIGEN INC [US]; NANDY SANDIP K [US] ET AL.) 23 avril 2020 (2020-04-23) * Compounds 10 and 11; page 37; tableau 3 * * Compound 17; page 38; tableau 3 * -----	1-15	
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 août 2022		Siemens, Beatrice	
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	

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 902056
FR 2114479

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		
A	CAILLOL SYLVAIN: "Cardanol: A promising building block for biobased polymers and additives", CURRENT OPINION IN GREEN AND SUSTAINABLE CHEMISTRY, vol. 14, 1 décembre 2018 (2018-12-01), pages 26-32, XP055949474, ISSN: 2452-2236, DOI: 10.1016/j.cogsc.2018.05.002 * abrégé * * Figure 1; page 27 * * Scheme 1; page 28 * * page 28, colonne 1, ligne 15 - colonne 2, ligne 12 * * page 30, colonne 1, ligne 14 - ligne 37 *	1-15	
E	WO 2022/106988 A1 (ORPIA INNOVATION [FR]) 27 mai 2022 (2022-05-27) * figure 1 * * revendications 1-62 *	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 août 2022		Siemens, Beatrice	
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 2114479 FA 902056**

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 **05-08-2022**
 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
JP 2006111839	A	27-04-2006	AUCUN	
EP 2527410	A2	28-11-2012	CN 102791809 A	21-11-2012
			EP 2527410 A2	28-11-2012
			JP 5681996 B2	11-03-2015
			JP 2013516511 A	13-05-2013
			KR 20110077169 A	07-07-2011
			US 2012288550 A1	15-11-2012
			WO 2011081398 A2	07-07-2011
US 3585159	A	15-06-1971	CH 494810 A	15-08-1970
			DE 1813794 A1	21-08-1969
			FR 1592456 A	11-05-1970
			GB 1230220 A	28-04-1971
			JP S4942903 B1	18-11-1974
			US 3585159 A	15-06-1971
US 2020263054	A1	20-08-2020	AUCUN	
WO 2020081405	A1	23-04-2020	AU 2019361779 A1	20-05-2021
			BR 112021007010 A2	13-07-2021
			CA 3116343 A1	23-04-2020
			CN 113454054 A	28-09-2021
			EP 3863999 A1	18-08-2021
			JP 2022508698 A	19-01-2022
			KR 20210076080 A	23-06-2021
			US 2020115307 A1	16-04-2020
			WO 2020081405 A1	23-04-2020
WO 2022106988	A1	27-05-2022	FR 3116284 A1	20-05-2022
			WO 2022106988 A1	27-05-2022