

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
12 septembre 2008 (12.09.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2008/107611 A2

(51) Classification internationale des brevets :  
C09D 9/00 (2006.01) C08K 5/053 (2006.01)  
C07C 315/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2008/050127

(22) Date de dépôt international :  
28 janvier 2008 (28.01.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0753055 5 février 2007 (05.02.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne  
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LALLIER,  
Jean-Pierre [FR/FR]; Domaine de Jade, Rue de Luyzine,  
F-69720 Saint Bonnet de Mure (FR). LE VILAIN, Fa-  
bienne [FR/FR]; 5, rue Marcellin Blanc, F-69110 Sainte  
Foy-les-Lyon (FR).

(74) Mandataire : SAUVAGEOT, Olivier; Arkema France,  
Département Propriété Industrielle, F-92700 Colombes  
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)

**Publiée :**

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

(54) Title: DIMETHYLSULFOXIDE FORMULATION IN MIXTURE WITH ADDITIVE FOR LOWERING THE CRYSTALLIZATION POINT OF SAME, AND APPLICATIONS OF SAID MIXTURE

(54) Titre : FORMULATION DU DIMETHYLSULFOXYDE EN MELANGE AVEC UN ADDITIF PERMETTANT D'ABAISSE LE POINT DE CRISTALLISATION DE CE DERNIER, ET APPLICATIONS DE CE MELANGE

(57) Abstract: The invention concerns the use of at least one diol and/or at least one triol as an additive to dimethylsulfoxide (DMSO) in order to lower the crystallization point of same. The DMSO formulation is used in combination with the aforementioned additive as a paint-stripping composition, surface-cleaning composition, graffiti-cleaning composition, surface-cleaning composition in the microelectronics field as a photoresist-stripping agent, DMSO-based agrochemical composition or as a constituent of an aforementioned composition, as a solvent for dissolving polymers, or as a constituent of a composition that is usable in the field of cosmetology or pharmacy.

(57) Abrégé : Utilisation d'au moins un diol et/ou d'au moins un triol comme additif au diméthylsulfoxyde (DMSO) pour abaisser le point de cristallisation de ce dernier. On utilise la formulation de DMSO en combinaison avec l'additif précité comme composition de décapage de peintures, composition de nettoyage de surfaces, composition de nettoyage de graffitis, composition de nettoyage de surfaces dans le domaine de la microélectronique telle qu'agent de pelage de photorésists, composition agrochimique à base de DMSO ou comme constituant d'une composition précitée, comme solvant de dissolution de polymères, ou comme constituant d'une composition utile dans le domaine de la cosmétologie ou de la pharmacie.

WO 2008/107611 A2

FORMULATION DU DIMÉTHYLSULFOXYDE EN MÉLANGE AVEC UN ADDITIF PERMETTANT D'ABAISSE LE POINT DE CRISTALLISATION DE CE DERNIER, ET APPLICATIONS DE CE MÉLANGE

5

La présente invention concerne le diméthylsulfoxyde et ses diverses applications. Elle porte sur l'utilisation d'un mélange de diméthylsulfoxyde (DMSO) avec un additif permettant d'abaisser le point de cristallisation de celui-ci sans entraver son efficacité pour les applications habituelles de ce dernier, telles que, mais sans y être limitées, le décapage des peintures et le nettoyage des surfaces et des graffitis. Elle porte également sur des compositions décapantes et nettoyantes 15 comprenant un tel mélange.

Le DMSO, solvant très polaire, est particulièrement adapté à la formulation de décapants de peintures généralement en association avec un cosolvant moyennement polaire, tel qu'un éther, une cétone, un ester, 20 etc. qui permet de conserver l'efficacité du DMSO en diminuant le coût du mélange. Certaines associations conduisent à de véritables synergies qui, en fonction du type de peinture et de son degré de vieillissement, sont équivalentes à ou se rapprochent de l'efficacité de la 25 combinaison classique : chlorure de méthylène + méthanol (Double Liaison, Physique et Chimie des Peintures et Adhésifs - N° 467-468 - 1995 « Nouveaux décapants à base de DMSO® », J.P. Lallier. On peut noter que les solvants protiques, c'est-à-dire comportant une fonction organique 30 X-H, X pouvant être O, N ou S, comme l'eau et les alcools, ne sont pas indiqués comme co-solvants.

Cependant, un inconvénient du DMSO est son trop haut point de cristallisation, égal à 18°C, ce qui conduit à des problèmes de stockage, notamment à l'extérieur en 35 hiver et à des problèmes de manipulation à basse température.

Il est connu que l'eau permet d'abaisser le point de cristallisation du DMSO : un mélange DMSO/eau 92,5/7,5 (p/p), possède un point de cristallisation de 0°C. Cependant, l'ajout d'eau dans une formule à base de DMSO  
5 entraîne un certain nombre de problèmes relatifs à la formulation et à l'application :

- lors de la formulation, l'eau s'associe très fortement au DMSO, engendrant une phase très hydrophile et polaire, et il survient très fréquemment une démixtion  
10 lors de l'ajout du cosolvant qui est, quant à lui, non protique et moins polaire ;
- en présence d'eau, le DMSO conduit souvent à une perte d'efficacité, les associations DMSO-eau conduisant à des agrégats moléculaires à faible vitesse de  
15 diffusion ;
- la présence d'eau entraîne souvent des problèmes d'épaississement, en particulier avec les épaississants cellulosiques.

Certains mono-alcools ont également une bonne  
20 aptitude à faire diminuer le point de cristallisation du DMSO. D'une manière générale, ces alcools d'origine pétrochimique sont étiquetés irritants, nocifs ou toxiques et apportent de l'inflammabilité, ce qui est néfaste par rapport au DMSO dépourvu de tout étiquetage.

25 Actuellement, les formulateurs sont donc dans l'obligation d'utiliser une installation spéciale permettant de réchauffer les fûts de DMSO ou de les stocker et de les utiliser dans des locaux chauffés.

La Société déposante a cherché à résoudre ce  
30 problème, et elle a découvert que l'addition de diols et/ou de triols à une teneur inférieure à la teneur d'un cosolvant dans le DMSO, laquelle est habituellement de 50 à 90 parties en poids de cosolvant dans un mélange DMSO + cosolvant, permettait d'abaisser très efficacement le point  
35 de cristallisation du DMSO. Ainsi, un mélange DMSO + glycérol 80/20 (p/p) présente un point de cristallisation de 0°C.

De plus, et de manière inattendue, cet ajout de diol(s) et/ou de triol(s) permet l'obtention d'un mélange miscible avec les cosolvants habituels, moins polaires, et n'entrave pas l'efficacité du décapage du DMSO formulé avec le diol et/ou le triol, contrairement au cas où le DMSO est formulé avec l'eau.

La présente invention repose donc sur le principe :

- d'associer au DMSO un composé organique qui est pourvu de plusieurs groupes hydroxy, favorisant l'abaissement du point de cristallisation du DMSO, et qui est à base de carbone, permettant d'avoir une bonne miscibilité avec les autres constituants organiques traditionnels tels que solvants et activateurs, des compositions décapantes et nettoyantes, évitant des démixtions par reprise d'humidité (ce qui arrive avec l'eau) ; et
- de réaliser cette association avec une teneur suffisamment élevée du diol et/ou triol pour qu'il y ait un abaissement efficace du point de cristallisation sans toutefois arriver aux teneurs d'un cosolvant, fonction pour laquelle un alcool est déconseillé car il nuit à l'efficacité du décapage.

Criobiology (1978), 15(1), 93-108, Boutron P et Kaufmann A cite un mélange DMSO + glycérol (10/1 en poids) meilleur que du DMSO pur pour éviter la cristallisation d'un eutectique lors d'un lent refroidissement. Cette publication ne mentionne pas que ce mélange est intéressant pour abaisser le point de cristallisation du DMSO.

WO 03/048393 A1 (PCT/IT 01/00611) décrit l'utilisation de mélanges DMSO + glycérol dans une toute autre application, à savoir la préparation de solutions tampons pour l'amplification en chaîne par polymérase de l'ADN.

JP 1986-308848 décrit, pour l'industrie microélectronique, comme agent de pelage de photorésists (« photoresist strippers ») un mélange DMSO + propylène glycol utilisé à 100°C. Les formules d'agents de pelage de

photorésists sont souvent des mélanges à base d'un solvant dipolaire aprotique tel que la N-méthylpyrrolidone ou le DMSO et d'un éther de glycol. Ce dernier n'a pas la fonction d'abaisser le point de cristallisation du solvant  
5 actif lorsqu'il s'agit du DMSO. En particulier, les brevets US 4 401 748, US 4 401 747 et US 4 395 479 citent des mélanges à base de NMP et de diéthylène glycol méthyl éther. Le brevet JP 01042653 cite des mélanges à base DMSO et de diéthylèneglycol monoalkyl éther.

10 US-5 798 323 et US 2001/0034313 A1 décrivent des compositions de pelage et de nettoyage de photorésists à base d'un solvant et d'une alcanolamine. ; dans l'énumération des solvants possibles, on trouve le DMSO, l'éthylène glycol et le propylène glycol. Les mélanges  
15 DMSO + diol ne sont pas illustrés.

La présente invention a donc d'abord pour objet l'utilisation d'au moins un diol et/ou d'au moins un triol comme additif au diméthylsulfoxyde (DMSO) pour abaisser le point de cristallisation de ce dernier.

20 Le ou les diols peuvent être choisis parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol et l'hexylène glycol, et le ou les triols peuvent être choisis parmi le glycérol et le 2-éthyl-2-hydroxyméthylpropane-1,3-diol.

On peut mentionner plus particulièrement le  
25 glycérol comme additif au DMSO. Le glycérol est un additif « vert », n'entraînant aucun étiquetage pour l'association DMSO + glycérol, le DMSO étant déjà sans étiquetage.

Au(x) diol(s) et/ou triol(s) de l'eau peut être ajoutée, auquel cas du chlorure de sodium peut également  
30 être ajouté.

Le mélange glycérol + eau (90/10 p/p) introduit à  
20 parties en poids dans le DMSO (mélange pondéral DMSO + glycérol + eau 80/18/2) permet un abaissement du point de cristallisation à -2°C. Dans ce cas, la teneur en eau est  
35 de 2% en poids seulement, ce qui n'entrave aucunement les propriétés de miscibilité et d'efficacité du décapage ou du nettoyage dans le cas des compositions décapantes ou

nettoyantes. Pour atteindre ce point de cristallisation en utilisant de l'eau pure, il faut une teneur en eau de 8,5% en poids pouvant engendrer des problèmes de démixtion dans certains cas et une inhibition de l'efficacité du décapage ou du nettoyage.

Dans le cas de la présente invention, la quantité d'eau introduite sera donc inférieure à celle engendrant les phénomènes de démixtion en présence d'un cosolvant et d'inhibition de l'efficacité.

On peut aussi utiliser des mélanges DMSO + glycérol + eau et DMSO + glycérol + eau + chlorure de sodium, en utilisant si on le souhaite des mélanges respectivement eau + glycérol ou glycérol + chlorure de sodium issus de fabrications industrielles (par exemple eaux glycélineuses industrielles constituées aux environs de 80% en poids de glycérol + 10% en poids d'eau + 10% en poids de chlorure de sodium). Le chlorure de sodium a pour propriété de retarder encore la cristallisation.

L'additif au DMSO peut ainsi être constitué, pour 100 parties en poids, par

- (A) 75 à 100 parties en poids de diol(s) et/ou triol(s) ;
- (B) 0 à 15 parties en poids d'eau ; et
- (C) 0 à 10 parties en poids de chlorure de sodium, lequel ne peut être présent que si de l'eau est présente.

Par ailleurs, l'additif constitué par le ou les diols et le ou les triols avec éventuellement l'eau et le cas échéant le chlorure peut représenter 5 à 40 parties en poids, en particulier 10 à 30 parties en poids, pour 100 parties en poids de DMSO additivé.

La présente invention porte également sur une formulation de diméthylsulfoxyde (DMSO) en combinaison avec l'additif tel que défini ci-dessus.

Elle porte aussi sur l'utilisation de la formulation telle que définie ci-dessus, comme composition de décapage de peintures, composition de nettoyage de surfaces, composition de nettoyage de graffitis, composition de nettoyage de surfaces dans le domaine de la

microélectronique telle qu'agent de pelage de photorésists, composition agrochimique à base de DMSO ou comme constituant d'une composition précitée, comme solvant de dissolution de polymères, ou comme constituant d'une  
5 composition utile dans le domaine de la cosmétologie ou de la pharmacie.

Elle porte également sur une composition pour le décapage des peintures ou pour le nettoyage de surfaces ou pour le nettoyage de graffitis, caractérisée par le fait  
10 qu'elle comprend pour 100 parties en poids de (A) + (B) :

(A) 10 à 50 parties en poids de la formulation telle que définie ci-dessus ; et

(B) 90 à 50 parties en poids d'au moins un cosolvant choisi parmi les cosolvants non pratiques et de  
15 moyenne polarité, notamment parmi les éthers, tels que le méthyl tert-butyl éther (MTBE) et l'anisol, les cétones telles que le méthyl éthyl cétone, et les esters tels que l'acétate de butyle et les esters dibasiques (mélanges d'adipate, de glutarate et de  
20 succinate de diméthyle),

et, le cas échéant, les additifs usuels, tels que les activateurs, les épaississants, les agents de ramollissement et les tensio-actifs.

Les activateurs peuvent être choisis parmi des  
25 amines ou des alcanolamines et être utilisés jusqu'à 10 parties en poids pour 100 parties en poids de la formulation du DMSO selon l'invention + cosolvant(s). Les épaississants peuvent être choisis parmi les épaississants cellulosiques ou acryliques et être utilisés jusqu'à 5  
30 parties en poids pour 100 parties en poids de la formulation de DMSO selon l'invention + cosolvant(s).

L'invention porte enfin sur un procédé de décapage de peintures ou de nettoyage de surfaces ou de graffitis, caractérisé par le fait que l'on applique sur la  
35 surface peinte à décaper ou sur la surface à nettoyer ou à débarrasser de ses graffitis, à l'aide d'une brosse, la composition décapante ou nettoyante telle que définie ci-

dessus, qu'on laisse la composition appliquée pendant 30 minutes, et qu'on retire ensuite les écailles de peinture et les salissures ou graffitis à l'aide d'une spatule de peintre.

5

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans les exemples, on a utilisé les abréviations suivantes :

10 DMSO : diméthylsulfoxyde  
MEK : méthyl éthyl cétone

Exemple 1 : Préparation d'un diméthylsulfoxyde glycérolé

15 On a préparé une composition chimique ayant la formulation suivante, pour 100 parties en poids :  
- 90 parties en poids de DMSO ; et  
- 10 parties en poids de glycérol.

20 Le point de cristallisation de cette composition se situe aux alentours de 10°C. Cette valeur peut être comparée au point de cristallisation du DMSO pur qui est de +18°C.

Essais de décapage d'une peinture :

25

On a utilisé cette formulation pour imbiber à température ambiante un morceau de coton déposé sur une plaque de bois (contreplaqué) revêtue d'une peinture glycérophtalique. Après 30 minutes de contact, on a retiré  
30 le coton et on a observé la plaque à cet emplacement.

On a conduit le même essai de décapage d'une part avec du DMSO pur et d'autre part avec une formulation à 90 parties en poids de DMSO et 10 parties en poids d'eau.

35 Les résultats visuels de ces trois essais peuvent être observés sur les Figures 1 à 3. On peut voir que, si l'eau a un effet d'inhibition du décapage (Figure 3), ce n'est pas le cas du glycérol (Figure 2). Ainsi, l'effet de

décapage est sensiblement le même pour le DMSO pur (Figure 1) et le mélange DMSO + glycérol (90/10 p/p).

5 Exemple 2 : Préparation d'une composition décapante DMSO glycérolé + MEK

On a formulé le DMSO glycérolé avec de la MEK dans les proportions suivantes :

- DMSO glycérolé : 30% en poids ; et
- 10 - MEK : 70% en poids.

On a préparé une formulation de référence :

- DMSO : 30% en poids ; et
- MEK : 70% en poids.

15 On a conduit le même essai de décapage qu'à l'Exemple 1 avec chacune de ces deux formulations.

20 Les résultats visuels de ces deux essais peuvent être observés sur les Figures 4 et 5. L'effet est le même dans les deux cas, à savoir la formation d'écaillés décollées du support, signe d'une bonne efficacité du décapage. Il est ainsi confirmé que le glycérol n'a pas d'effet d'inhibition du décapage.

## REVENDICATIONS

1 - Utilisation d'au moins un diol et/ou d'au moins un triol comme additif au diméthylsulfoxyde (DMSO)  
5 pour abaisser le point de cristallisation de ce dernier.

2 - Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le ou les diols sont choisis parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol et l'hexylène glycol, et le ou les triols sont choisis parmi le glycérol  
10 et le 2-éthyl-2-hydroxyméthylpropane-1,3-diol.

3 - Utilisation selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que l'additif au DMSO est le glycérol.

4 - Utilisation selon l'une des revendications 1  
15 à 3, caractérisée par le fait qu'au(x) diol(s) et/ou triol(s) est ajoutée de l'eau, auquel cas du chlorure de sodium peut également être ajouté.

5 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que l'additif au DMSO est  
20 constitué, pour 100 parties en poids, par

(A) 75 à 100 parties en poids de diol(s) et/ou triol(s) ;

(B) 0 à 15 parties en poids d'eau ; et

(C) 0 à 10 parties en poids de chlorure de sodium, lequel  
ne peut être présent que si de l'eau est présente.

25 6 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que l'additif constitué par le ou les diols et le ou les triols avec éventuellement l'eau et le cas échéant le chlorure représente 5 à 40 parties en poids, en particulier 10 à 30 parties en poids,  
30 pour 100 parties en poids de DMSO additivé.

7 - Formulation de diméthylsulfoxyde (DMSO) en combinaison avec l'additif tel que défini à l'une des revendications 5 et 6.

8 - Utilisation de la formulation telle que  
35 définie à la revendication 7, comme composition de décapage de peintures, composition de nettoyage de surfaces, composition de nettoyage de graffitis, composition de

nettoyage de surfaces dans le domaine de la microélectronique telle qu'agent de pelage de photorésists, composition agrochimique à base de DMSO ou comme constituant d'une composition précitée, comme solvant de dissolution de polymères, ou comme constituant d'une composition utile dans le domaine de la cosmétologie ou de la pharmacie.

9 - Composition pour le décapage des peintures ou pour le nettoyage de surfaces ou pour le nettoyage de graffitis, caractérisée par le fait qu'elle comprend pour 100 parties en poids de (A) + (B) :

- (A) 10 à 50 parties en poids de la formulation telle que définie à la revendication 7 ; et
- (B) 90 à 50 parties en poids d'au moins un cosolvant choisi parmi les cosolvants non pratiques et de moyenne polarité, notamment parmi les éthers, tels que le méthyl tert-butyl éther (MTBE) et l'anisol, les cétones telles que le méthyl éthyl cétone, et les esters tels que l'acétate de butyle et les esters dibasiques,
- et, le cas échéant, les additifs usuels, tels que les activateurs, les épaississants, les agents de ramollissement et les tensio-actifs.

10 - Procédé de décapage de peintures ou de nettoyage de surfaces ou de graffitis, caractérisé par le fait que l'on applique sur la surface peinte à décaper ou sur la surface à nettoyer ou à débarrasser de ses graffitis, à l'aide d'une brosse, la composition décapante ou nettoyante telle que définie à la revendication 9, qu'on laisse la composition appliquée pendant 30 minutes, et qu'on retire ensuite les écailles de peinture et les salissures ou graffitis à l'aide d'une spatule de peintre.

DMSO PUR

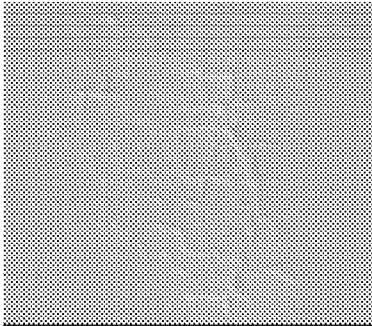


Figure 1

DMSO / GLYCEROL  
(90 / 10)

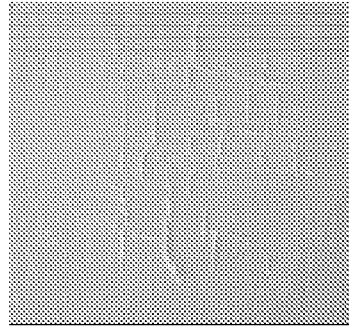


Figure 2

DMSO / eau  
(90 / 10)

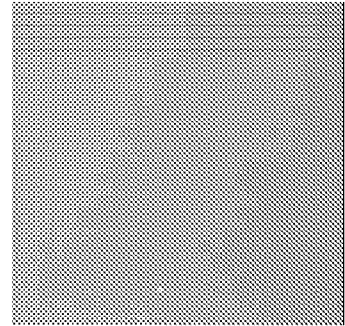


Figure 3

DMSO / MEK  
(30 / 70)

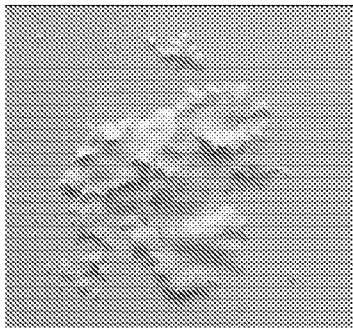


Figure 4

DMSO / GLYCEROL / MEK  
(27 / 3 / 70)

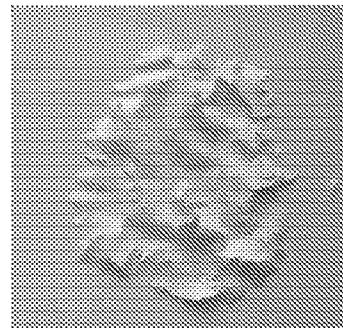


Figure 5