

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 127 950**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **21 13671**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 09 B 26/02 (2022.01), C 09 B 11/04, C 09 D 7/43,
B 41 F 15/00, B 41 M 5/388, G 01 N 21/75**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 16.12.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.04.23 Bulletin 23/15.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sment public — FR.

⑦2 Inventeur(s) : PENLOU Sébastien, BABLET Jacque-
line et CARELLA Alexandre.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sment public.

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤4 COMPOSITION A BASE D'INDICATEUR(S) COLORE(S) SPECIFIQUE(S) UTILISABLES DANS UN PROCEDE
D'IMPRESSION PAR SERIGRAPHIE.

⑤7 L'invention a trait à une composition utilisable pour un
procédé d'impression d'un support par sérigraphie
comprenant :

-au moins un indicateur coloré choisi parmi les compo-
sés anthraquinoniques, les composés azoïques, les compo-
sés triarylméthanés, les composés xanthéniques, les compo-
sés indigoïques, les complexes métalliques, les compo-
sés comprenant au moins un groupe stilbène, les compo-
sés coumariniques, les composés comprenant au moins un
groupe cyanine, les composés comprenant au moins un
groupe phtalocyanine, les composés comprenant au moins
un groupe porphyrine, les composés comprenant au moins
un groupe hydrazone ;

-au moins un agent épaississant polymérique ; et
-au moins un solvant organique.

FR 3 127 950 - A1



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION A BASE D'INDICATEUR(S) COLORE(S) SPECIFIQUE(S) UTILISABLES DANS UN PROCEDE D'IMPRESSION PAR SERIGRAPHIE

Domaine technique

- [0001] La présente invention a trait à de nouvelles compositions comprenant au moins un indicateur spécifique utilisables pour un dépôt sur un support, par exemple, en papier *via* un procédé d'impression par sérigraphie.
- [0002] La présente invention peut trouver application, une fois les compositions déposées sur support, dans la détection de composés chimiques toxiques, tels que les composés toxiques de guerre et, en particulier, les composés organophosphorés ; les composés toxiques industriels chimiques (connus sous la dénomination TIC) ; les vésicants ; les pesticides et les composés arséniés.
- [0003] De manière générale, les composés organophosphorés se présentent sous la forme de composés organiques présentant une toxicité avérée pour l'organisme humain. En effet, ces composés peuvent être impliqués dans le mécanisme d'inhibition des sérine-protéases et, en particulier, de l'acétylcholinestérase, qui intervient dans les jonctions synaptiques et dont le dérèglement de l'activité peut empêcher le relâchement musculaire et ainsi provoquer la mort par asphyxie.
- [0004] Ces composés peuvent être compris dans la formulation d'insecticides, de pesticides ou encore d'agents chimiques de combat (tels que les composés organosphosphorés de la série G, comme le sarin ou les composés organophosphorés de la série V, comme le VX) et du fait de la létalité élevée de ces composés, de leur prolifération, il s'avère important de pouvoir disposer de systèmes de détection.
- [0005] Certains systèmes de détection utilisés à ce jour sont basés sur des technologies impliquant des moyens de mesure physique, telles que la spectroscopie à mobilité ionique, la photométrie de flamme, les spectroscopies IR et Raman avec, pour difficultés, que ces systèmes nécessitent un appareillage complexe onéreux et pas forcément adaptés à tous les milieux d'intervention en termes de masse et d'encombrement, auxquelles s'ajoute l'expertise de l'opérateur à considérer.
- [0006] Les auteurs de la présente invention se sont placés dans le domaine des systèmes de détection impliquant des moyens chimiques et, en particulier, basés sur le virage chromatique d'indicateur(s) coloré(s) déposé(s) sur un support et, de ce point de départ, se sont fixé pour objectif de mettre au point des compositions (ou encres) comprenant au moins un indicateur coloré spécifique utilisables pour un dépôt sur un support par un procédé d'impression par sérigraphie, avec pour visée les avantages

suivants :

- [0007] -la possibilité d'utiliser ces compositions avec des cadres de sérigraphie d'un pas relativement fin (par exemple, inférieur ou égal à 150 µm et d'ouverture de trous inférieure à 100 µm ;
- [0008] -une aptitude à être déposés sur support *via* un cadre de sérigraphie et compatible avec le moyen de dépôt et sans étalement excessif des points d'impression sur le support choisi ; et
- [0009] -une aptitude à préserver la capacité de changement de couleur(s) de l'indicateur coloré.

Exposé de l'invention

- [0010] Ainsi, l'invention a trait à une composition utilisable pour un procédé d'impression d'un support par sérigraphie comprenant (voire constitué exclusivement d') :
- [0011] -au moins un indicateur coloré choisi parmi les composés anthraquinoniques, les composés azoïques, les composés triarylméthanes, les composés xanthéniques, les composés indigoïques, les complexes métalliques, les composés comprenant au moins un groupe stilbène, les composés coumariniques, les composés comprenant au moins un groupe cyanine, les composés comprenant au moins un groupe phtalocyanine, les composés comprenant au moins un groupe porphyrine, les composés comprenant au moins un groupe hydrazone ;
- [0012] -au moins un agent épaississant polymérique ; et
- [0013] -au moins un solvant organique.
- [0014] Par indicateur coloré, il s'entend une substance chimique qui prend au moins une couleur caractéristique en présence d'un composé chimique soit, en d'autres termes, une substance chimique qui présente au moins deux états colorés, un état coloré existant lorsque la substance chimique n'est pas en présence du composé chimique à détecter et au moins un autre état coloré lorsque la substance chimique est en présence du composé chimique à détecter. L'indicateur de détection peut être constitué d'un ou plusieurs composés permettant la détection.
- [0015] Selon l'invention, l'indicateur coloré peut être choisi parmi les composés anthraquinoniques, les composés azoïques, les composés triarylméthanes, les composés xanthéniques, les composés indigoïques, les complexes métalliques, les composés comprenant au moins un groupe stilbène, les composés coumariniques, les composés comprenant au moins un groupe cyanine, les composés comprenant au moins un groupe phtalocyanine, les composés comprenant au moins un groupe porphyrine, les composés comprenant au moins un groupe hydrazone.
- [0016] A titre d'exemples de composés anthraquinoniques, il peut être fait mention de la 1,4-dihydroxyanthraquinone, la 1-aminoanthraquinone, l'acide carminique, la

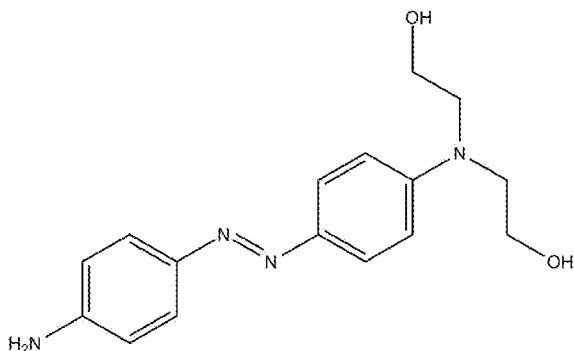
- 1,5-diaminoanthraquinone, la 1,2-diaminoanthraquinone, la 1,4-diamino-5-nitroanthraquinone, la 1,4,5,8-tétraaminoanthraquinone (Disperse Blue 1), la 1-méthylamino-4-(2-hydroxyéthyl)aminoanthraquinone (Disperse Blue 3), la 1-amino-2-méthylanthraquinone (Disperse Orange 11), le 1,4-*bis* - (p-tolylamino)anthraquinone (Solvent Green 3).
- [0017] A titre d'exemples de composés xanthéniques, il peut être fait mention du chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium (dit également « Rhodamine 6G »), la rhodamine 6G éventuellement sous forme de sel perchlorate, la rhodamine B, la sulforhodamine 101 hydratée, la fluorescéine (en particulier Isomère I), le chlorure de rhodamine 110.
- [0018] A titre d'exemples de composés indigoïques, il peut être fait mention de l'indigo.
- [0019] A titre d'exemples de complexes métalliques, il peut être fait mention du 5-nitroso-6-oxidonaphthalene-2-sulfonate trisodique complexé par du fer (III) (dit également « Naphtol Green B »).
- [0020] A titre d'exemples de composés comprenant au moins un groupe stilbène, il peut être fait mention du colorant connu sous la terminologie anglaise « Fluorescent Brightener 28 ».
- [0021] A titre d'exemples de composés coumariniques, il peut être fait mention de la 7-amino-4-(trifluorométhyl)coumarine, la 7-amino-4-méthylcoumarine, la 3-(2-N-Méthylbenzimidazolyl)-7-N,N-diéthylaminocoumarine (dit également « Coumarin 30 »), la 2,3,6,7-tétrahydro-10-(3-pyridyl)-1H,5H,11H-[1]benzopyrano[6,7,8-ij]quinolizin-11-one (dit également « Coumarin 510 »), la 3-(2-Benzothiazolyl)-7-(diéthylamino)coumarine (dit également « Coumarin 6 »).
- [0022] A titre d'exemples de composés comprenant un groupe cyanine, il peut être fait mention du vert d'indocyanine, du perchlorate de 5,5'-dichloro-11-diphénylamino-3,3'-diéthyl-10,12-éthylèthiatricarbocyanine (dit également IR140).
- [0023] A titre d'exemples de composés comprenant un groupe phtalocyanine, il peut être fait mention du chlorure de phtalocyanine de fer (III), d'acide phtalocyanine-4,4',4'',4'''-tétrasulfonique de fer (III), du 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadécafluoro-29H,31H-phtalocyanine.
- [0024] Plus précisément, l'indicateur coloré peut être choisi, avantageusement, parmi les composés azoïques et les composés triarylméthanés.
- [0025] Concernant les composés azoïques, il peut être fait mention du 10-(2',4'-dinitrophénylazo)-9-phénanthrol, du 6-hydroxy-5-[(2-méthoxy-5-méthyl-4-sulfophényl)azo]-2-naphtalènesulfonate de disodium (dit également rouge Allura AC), du 4-diméthylaminoazobenzène (dit

également jaune de méthyle), du 4-(2-carboxyphénylazo)-N,N-dipropylaniline (dit également « Propyl red » selon la terminologie anglaise), du chlorure de 3-(diéthylamino)-7-[(E)-[4-(diméthylamino)phényl]diazényl]-5-phénylphénazine (dit également « Vert Janus B »), le N,N-diméthyl-4,4'-azodianiline, du N-éthyl-1-[(4-phényldiazényl)phényl]diazénylnaphtalène-2-amine (dit également « Rouge Soudan 7B »), de l'amarante, du dihydrochlorure de 4-[[3-[(2,4-diaminophényl)diazényl]phényl]diazényl]benzène-1,3-diamine (dit également « brun de Bismarck Y »), du 4-hydroxy-3-[(4-sulfo-1-naphtalényl)azo]-1-naphtalènesulfonate de disodium (dit également « Chromotrope FB »), de l'acide benzidinediazobis-1-naphtylamine-4-sulfonique (dit également « Rouge Congo »), du 2,2'-[4-(4-Aminophénylazo)phénylimino]diéthanol (dit également « Disperse Black 9 » selon la terminologie anglaise), du 2,2'-[[4-[(4-nitrophényl)azo]phényl]imino]biséthanol (dit également « Disperse Red 19 » selon la terminologie anglaise), du (4Z)-4-[(1-hydroxynaphtalène-2-yl)hydrazinylidène]-7-nitro-3-oxo-1-naphtalène-1-sulfonate de sodium (dit également « noir ériochrome T »), du 4'-(4-(diéthylamino)phénylazo)acétophénone, du 4-[(E)-(4-nitrophényl)diazényl]-N-phénylaniline (dit également « Disperse Orange 1 »), de l'hélianthine (dit également méthylorange), de la 4-(4-nitrophénylazo)aniline (dit également « Disperse Orange 3 »), du 4-[4-(phénylazo)-1-naphtylazo]phénol (dit également « Disperse Orange 13 »), du 3-[N-éthyl-4-(4-nitrophénylazo)phénylamino]propionitrile (dit également « Disperse Orange 25 »), du 4-amino-5-hydroxy-3-(4-nitrophénylazo)-6-(phénylazo)naphtalène-2,7-disulfonate de sodium (dit également « Bleu noir naphthol »), du (2,2-diméthyl-1,3-dihydropérimidin-6-yl)-(4-phénylazo-1-naphtyl)diazène (dit également « Sudan Black B » selon la terminologie anglaise), du 6-hydroxy-5-[(4-sulfonatophényl)azo]naphtalène-2-sulfonate de disodium (dit également «jaune orangé S »), du jaune brillant (dit également « Brilliant Yellow ») dont la formule précise est exposée plus bas, de la tartrazine, du bleu Evans, du 4-[4-(phénylazo)phénylazo]-o-crésol (dit également «Disperse Yellow 7 » selon la terminologie anglaise), du 4'-nitro-4-diméthylaminoazobenzène.

[0026] De manière plus spécifique, lorsqu'il s'agit de composés azoïques, il peut s'agir de composés azoïques comportant des groupes aromatiques de part et d'autre de la fonction -N=N- et, en particulier des composés diphényldiazoïques, des indicateurs colorés de ce type particulièrement adaptés étant le 2,2'-[4-(4-Aminophénylazo)phénylimino]diéthanol connu sous l'appellation « *Disperse Black 9* » (et désigné aussi par l'abréviation DB9) et répondant à la formule

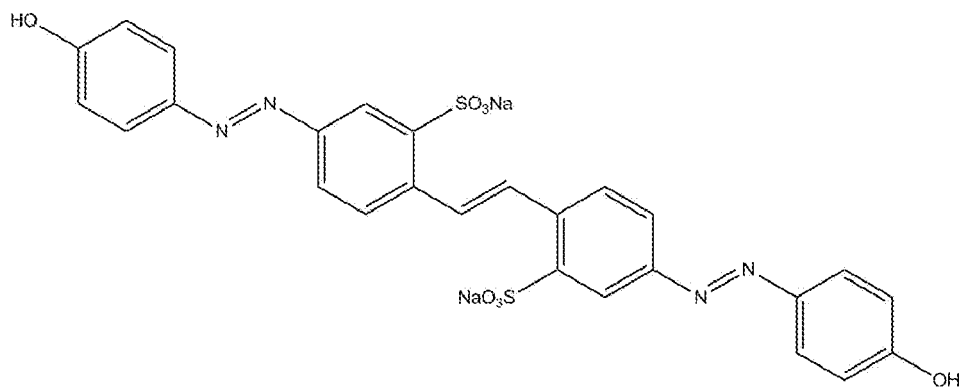
suivante :

[0027] [Chem.1]



[0028] ou encore le jaune brillant (Brillant Yellow) répondant à la formule suivante :

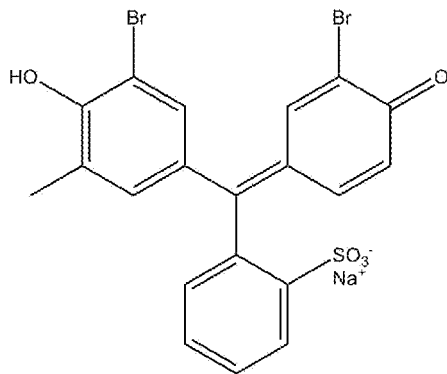
[0029] [Chem.2]



[0030] Concernant les composés triarylméthanés, il peut être fait mention du bleu d'aniline diammonium, du bleu de bromophénol, du violet de m-crésol, du rouge de crésol, du violet de gentiane (dit également « Crystal Violet » en terminologie anglaise), du rouge de chlorophénol, du sel de sodium de l'hydroxyde de (4-(α -(p-(diéthylamino)phényl)-2,4-disulfobenzylidène)-2,5-cyclohexadiène-1-ylidène)diéthylammonium (dit également « Patent blue V sodium salt »), du bleu de méthyle, de l'acide rosolique, du violet de pyrocatechol, du vert brillant BS, de la base pararo-saniline, de la fuchsine, du bleu de thymol, du 4-(diméthylamino)- α -[4-(diméthylamino)phényl]- α -phényl-benzèneméthanol, du pourpre de bromocrésol sous forme d'un sel de sodium.

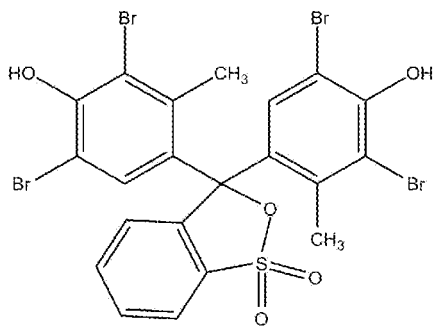
[0031] De manière plus spécifique, lorsqu'il s'agit de composés triarylméthanés, dont au moins un des groupes aryles est un groupe crésol, des indicateurs colorés particulièrement adaptés sont le pourpre de bromocrésol sous forme d'un sel de sodium (et désigné aussi par l'abréviation BCP), lequel répond à la formule suivante :

[0032] [Chem.3]



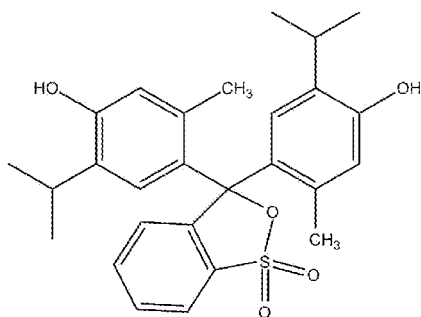
[0033] ou le vert de bromocrésol répondant à la formule suivante :

[0034] [Chem.4]



[0035] ou le bleu de thymol répondant à la formule suivante :

[0036] [Chem.5]

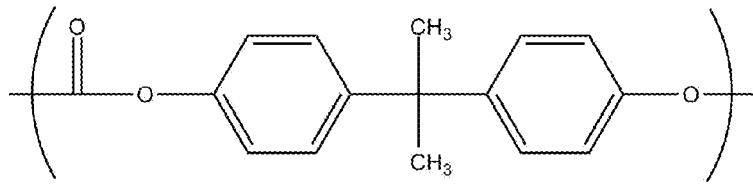


[0037] Selon l'invention, l'agent épaississant est un agent épaississant polymérique et peut être, plus spécifiquement, un agent épaississant polymérique choisi parmi les polycarbonates, les copolymères comprenant au moins un motif répétitif styrénique et au moins un motif répétitif (méth)acrylate, tout particulièrement, lorsque l'indicateur coloré est choisi parmi les composés azoïques et les composés triarylméthanés.

[0038] Plus spécifiquement, lorsque l'agent épaississant est un polycarbonate, il s'entend un polymère ou copolymère comprenant, dans sa chaîne principale, un groupe $-CO-O-$, des exemples appropriés de polycarbonates appropriés pour la mise en œuvre de l'invention étant :

[0039] -un polycarbonate résultant de la polycondensation du bisphénol-A et d'un carbonate et présentant comme motif répétitif le motif de formule suivante :

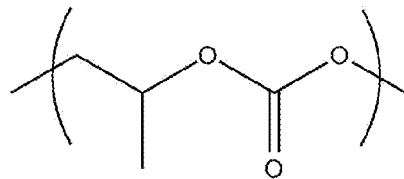
[0040] [Chem.6]



[0041] ce polycarbonate étant dénommé également poly(Bisphénol A carbonate) ;

[0042] -un polycarbonate étant un copolymère de dioxyde de carbone et d'oxyde de propylène et présentant comme motif répétitif le motif de formule suivante :

[0043] [Chem.7]



[0044] ce polycarbonate étant dénommé également polycarbonate de propylène.

[0045] Plus spécifiquement, lorsque l'agent épaississant est un copolymère comprenant au moins un motif répétitif styrénique et au moins un motif (méth)acrylate, il peut s'agir, en particulier, d'un copolymère résultant de la copolymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle, ce copolymère étant dénommé également poly(styrène-co-méthacrylate de méthyle).

[0046] Selon l'invention, les compositions comprennent au moins un solvant organique et, plus spécifiquement, le ou les solvants organiques peuvent être choisis parmi les solvants cétones, les solvants halogénures d'alkyle, les solvants éthers et les mélanges de ceux-ci.

[0047] Plus spécifiquement :

[0048] -lorsqu'il s'agit d'un solvant cétone, il peut s'agir, en particulier, d'un solvant dialcylcétone et, encore plus particulièrement, le méthyléthylcétone (connu sous l'abréviation MEK) ;

[0049] -lorsqu'il s'agit d'un solvant halogénure d'alkyle, il peut s'agir, en particulier, un solvant chlorure d'alkyle, tel que le dichlorométhane ;

[0050] -lorsqu'il s'agit d'un solvant éther, il peut s'agir, en particulier, d'un solvant diéthylèneglycol alkyle éther et encore plus particulièrement, du diéthylèneglycol n-butyléther de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.

[0051] L'agent épaississant est présent, avantageusement, en une teneur allant de 10 à 20% massique par rapport à la masse totale de l'agent épaississant et du ou des solvants organiques, tandis que le ou les solvants organiques est (sont) présent(s) en une teneur allant de 80 à 90% massique par rapport à la masse totale de l'agent épaississant et du ou des solvants organiques.

- [0052] L'indicateur coloré peut être présent à une teneur ne dépassant pas 5% massique par rapport à la masse totale de l'agent épaississant et du ou des solvants organiques, de préférence, allant de 0,01% à 5% massique, de préférence ; de 0,01% à 1% massique par rapport à la masse totale de l'agent épaississant et du ou des solvants organiques.
- [0053] En particulier, des compositions spécifiques de l'invention sont constituées exclusivement :
- [0054] -d'au moins un indicateur coloré choisi parmi les indicateurs colorés azoïques, les indicateurs colorés triarylméthanes ;
- [0055] -d'au moins un agent épaississant polymérique choisi par les polymères carbonates, les copolymères comprenant au moins un motif répétitif styrénique et au moins un motif répétitif (méth)acrylate ; et
- [0056] -d'au moins un solvant organique choisi parmi les solvants cétones, les solvants halogénures d'alkyle, les solvants éthers et les mélanges de ceux-ci.
- [0057] Des compositions spécifiques conformes à l'invention et particulièrement avantageuses sont les compositions suivantes :
- [0058] -une composition comprenant (voire constitué de), comme indicateur coloré, du Disperse Black 9 (ou 2,2'-[4-(4-Aminophénylazo)phénylimino]diéthanol) ou du pourpre de bromocrésol sous forme d'un sel de sodium, comme agent épaississant, du poly(styrène-co-méthacrylate de méthyle) et comme solvant organique, de la méthyléthylcétone, l'agent épaississant et le solvant organique pouvant être présents à raison de teneurs respectives de 10% massique et de 90% massique par rapport à la masse totale de l'agent épaississant et du solvant organique et, le cas échéant, le pourpre de bromocrésol sous forme d'une sel de sodium pouvant être préalablement dissous dans du diéthylèneglycol n-butyléther ;
- [0059] -une composition comprenant (voire constitué de), comme indicateur coloré, du Disperse Black 9 (ou 2,2'-[4-(4-Aminophénylazo)phénylimino]diéthanol) ou du pourpre de bromocrésol sous forme d'un sel de sodium, comme agent épaississant, du poly(Bisphénol A carbonate) et comme solvant organique, du dichlorométhane, l'agent épaississant et le solvant organique pouvant être présents à raison de teneurs respectives de 10% massique et de 90% massique par rapport à la masse totale de l'agent épaississant et du solvant organique et, le cas échéant, le Disperse Black 9 pouvant être préalablement dissous dans de la méthyléthylcétone et le pourpre de bromocrésol sous forme d'un sel de sodium pouvant être préalablement dissous dans du diéthylèneglycol n-butyléther ;
- [0060] -une composition comprenant (voire constitué de), comme indicateur coloré, du Disperse Black 9 (ou 2,2'-[4-(4-Aminophénylazo)phénylimino]diéthanol) ou du pourpre de bromocrésol sous forme d'un sel de sodium, comme agent épaississant, du polycarbonate de propylène et comme solvant organique, de la méthyléthylcétone,

l'agent épaississant et le solvant organique pouvant être présents à raison de teneurs respectives de 10% massique et de 90% massique par rapport à la masse totale de l'agent épaississant et du solvant organique et, le cas échéant, le Disperse Black 9 pouvant être préalablement dissous dans de la méthyléthylcétone et le pourpre de bromocrésol sous forme d'un sel de sodium pouvant être préalablement dissous dans du diéthylèneglycol n-butyléther.

- [0061] Par ailleurs, l'invention a trait également à :
- [0062] -l'utilisation d'une composition telle que définie ci-dessus pour imprimer un support par sérigraphie ;
- [0063] -un procédé d'impression d'un support par sérigraphie comprenant au moins une étape de dépôt d'une composition telle que définie ci-dessus sur le support *via* un masque de sérigraphie, tel qu'un masque polymérique (par exemple, un masque en polyester) ou un masque métallique ;
- [0064] -un système pour la détection colorimétrique d'au moins un composé chimique comprenant un support recouvert, en tout ou partie, par des points d'impression issus d'une composition telle que définie ci-dessus.
- [0065] Le support constitutif est, avantageusement, un support poreux. Il peut être un support intissé ou tissé. En particulier, il peut comprendre des fibres naturelles (telles que des fibres de cellulose, des fibres de lignite), des fibres polymériques synthétiques (telles que des fibres de polyamides, des fibres de polyester ou des fibres de polyoléfines), des fibres de verre et des mélanges de celles-ci. Plus spécifiquement, le support constitutif peut comprendre des fibres de verre éventuellement en mélange de fibres polymériques ou peut comprendre, des fibres de polyoléfine, des fibres de polyamide, des fibres de polyester éventuellement en mélange avec des fibres de cellulose. Encore plus spécifiquement, le support constitutif peut être un support intissé comprenant un mélange de fibres de cellulose et de polyester, un support comprenant un mélange de fibres de verre et de fibres polymériques, un support cellulosique, par exemple, un support en papier filtre, en papier chromatographie ou en papier ordinaire, un support comprenant des fibres de polyoléfine enchevêtrées ou un support tissé comprenant des fibres polymériques, telles que fibres de polyamides, des fibres de polyesters. Il est bien entendu, que ce support doit être apte à être imprégné par les points d'indicateurs de détection.
- [0066] Il s'entend que les points d'impression comprenant au moins un indicateur coloré et au moins un agent épaississant polymérique tels que définis ci-dessus, le ou les solvants organiques pouvant être évaporés en tout ou partie.
- [0067] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit, lequel se rapporte à des exemples de compositions conformes à l'invention et des compositions comparatives.

[0068] Bien entendu, l'exemple qui suit n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne constitue en aucun cas une limitation de cet objet.

[0069] **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**
EXEMPLE

[0070] Cet exemple illustre des compositions à base d'indicateur coloré et leur comportement lors du dépôt sur papier chromatographie ou film en aluminium *via* un masque métallique ou un masque en polyester.

[0071] Le tableau ci-dessous recense les différentes compositions testées et les résultats obtenus.

[0072] [Tableaux1]

Masque utilisé	Composition/Encre	N° de la composition	Résultat
Masque métallique	PVP360 1% / Ethylène glycol	1	Sur papier chromatographique: Pénétration aléatoire sans que le motif ne soit respecté Sur film aluminium : pas de dépôt du motif
Masque métallique	D139 (encre fluorée hydrophobe)	2	Sur papier chromatographique : motif visible uniquement pour les perforations les plus grandes. Autrement : film continu d'encre, trop d'encre passant à travers le masque.
Masque métallique	BCP / Diéthylène glycol diméthyl éther	3	Sur papier chromatographique : Passe trop facilement au travers du masque.
Masque métallique	BCP / Diéthylène glycol diméthyl éther avec 50% EG, puis 75% EG, puis 90% EG	4	Sur papier chromatographique : Moins d'encre sur le papier, mais passe quand même trop sur le papier. Pas de motif visible.
Masque métallique	BCP / Cyclopentanone	5	Sur papier chromatographique : Passe trop facilement au travers du masque
Masque polyester	BCP / Diéthylène glycol diméthyl éther	6	Sur papier chromatographique : Passe trop facilement au travers du masque

Masque métallique	DB9 / PS 3000 0,5% Diéthylène glycol butyl éther 99,5%	7	Sur papier chromatographie: Passe trop facilement au travers du masque, Pas de motif, une grosse tache. Sur film aluminium : 1 ^{ère} racle : pas de dépôt du motif, 2 ^{ème} racle : passage de l'encre.
Masque polyester	DB9 / PS 3000 0,5% Diéthylène glycol butyl éther 99,5%	7	Sur papier chromatographie: Bon passage de l'encre à travers le cadre. Les zones vides d'encre restent vides au retrait du cadre, mais l'encre continue à s'étaler moins coloré que les zones de dépôt. Sur film aluminium : Passage de l'encre mais démouillage
Masque polyester	DB9 / Diéthylène glycol butyl éther 100%	8	Sur papier chromatographie: Bon passage de l'encre à travers le cadre. Mais étalement de l'encre, perte instantanée du motif.
Masque polyester	DB9 / PS 100000 0,5% Diéthylène glycol butyl éther 99,5%	9	Idem encre DB9 / PS 3000 0,5% ; Diethylene glycol butyl ether 95% Disparition du motif sérigraphié plus rapide qu'avec PS 3000.
Masque polyester	DB9 / PS 35000 2% Diéthylène glycol butyl éther 50%	10	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Mais étalement

	MEK 50%		de l'encre, perte instantanée du motif
Masque polyester	DB9 / PS 35000 2% Diéthylène glycol butyl éther 25% MEK 75%	11	Sur papier chromatographie : Idem : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Mais étalement de l'encre, perte instantanée du motif. Séchage plus rapide.
Masque polyester	DB9 / PS 3000 0,5% Diéthylène glycol butyl éther 50% MeOH 50%	12	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Emprunte qui s'efface : pas de motif défini, déjà de l'encre dans les zones blanches.
Masque polyester	DB9 / PS 3000 0,5% Diéthylène glycol butyl éther 50% MEK 50%	13	Sur papier chromatographie: Bon passage de l'encre à travers le cadre. Mais étalement de l'encre, perte instantanée du motif.
Masque polyester	DB9 / PS 3000 0,5% 2-butoxyéthanol 100%	14	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Mais étalement de l'encre, perte rapide du motif.
Masque polyester	DB9 / PS 3000 0,5% 2-Butoxyéthanol 50% MEK 50%	15	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Mais étalement de l'encre, perte instantanée du motif.

Masque polyester	DB9 / PS 3000 0,5% 2-Butoxyéthanol 50% EtOH 50%	16	Sur papier chroma- tographie: Bon passage de l'encre à travers le cadre. Mais étalement de l'encre, perte ins- tantanée du motif.
Masque polyester	DB9 / PS 3000 2% Diéthylène glycol butyl éther 100%	17	Sur papier chroma- tographie : Re- production avec + de polymère, Mieux résolu et perte du motif plus lente qu'avec 0,5% de PS 3000.
Masque polyester	DB9 / 1,2-Diméthoxyétha- ne 100%	18	Sur papier chroma- tographie : Evaporation du solvant trop rapide sur le cadre au moment du raclage, la racle accroche.
Masque polyester	DB9 / γ -Butyrolactone 100%	19	Sur papier chroma- tographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre, Apparition des motifs en fin de raclage (lorsqu'il y a moins d'encre). Bonne dé- finition des motifs, mais l'encre continue à s'étaler moins coloré que les zones de dépôt.
Masque polyester	DB9 / Diéthylène glycol butyl éther 25% 1,2-Diméthoxyétha- ne 75%	20	Sur papier chroma- tographie : Evaporation du solvant trop rapide sur le cadre au moment du raclage, la racle accroche.

			Bon passage de l'encre à travers le cadre. Mais pas de motif.
Masque polyester	DB9 / Diéthylène glycol butyl éther 75% 1,2-Diméthoxyéthane 25%	21	Sur papier chromatographie : Raclage facile. Bon passage de l'encre à travers le cadre. Emprunte, mais pas de motif.
Masque polyester	DB9 / Tego Disperse 710 0,6% Diéthylène glycol butyl éther 100%	22	Sur papier chromatographie: Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition des motifs (grand carré et petit trait -> Empreinte seulement), mais l'encre continue à s'étaler plus lentement grâce à l'épaississant. Peu d'effet de cet épaississant.
Masque polyester	DB9 / Tego Disperse 710 5% Diethylene glycol butyl ether 95%	23	Sur papier chromatographie: Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition des motifs (grand carré et petit trait -> Empreinte seulement), mais l'encre continue à s'étaler plus lentement grâce à l'épaississant. Peu d'effet de cet épaississant
Masque polyester	DB9 / Tego Disperse 710 10%	24	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le

	Diéthylène glycol butyl éther 90%		cadre. Bonne définition des motifs (grand carré et petit trait -> Empreinte seulement), mais l'encre continue à s'étaler plus lentement grâce à l'épaississant. Peu d'effet de cet épaississant
Masque polyester	DB9 / Tego Disperse 655 5% Diéthylène glycol butyl éther 95%	25	Virage au vert du DB9 en présence de l'épaississant. Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition des motifs (grand carré et petit trait), mais l'encre continue à s'étaler plus lentement grâce à l'épaississant
Masque polyester	DB9 / Tego Disperse 670 5% Diéthylène glycol butyl éther 95%	26	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition des motifs (grand carré et petit trait), mais l'encre continue à s'étaler plus lentement grâce à l'épaississant. Disparition des motifs.
Masque polyester	DB9 / Tego Disperse 655 10% Diéthylène glycol butyl éther 45% MEK 45%	27	Virage au vert du DB9 en présence de l'épaississant et du MEK. Sur papier chromatographie : Bon passage

			de l'encre à travers le cadre. Difficile à racler. Bonne définition des motifs (grand carré et petit trait), Motif fixé. Trop d'épaississant à rajouter compte-tenu de l'effet obtenu
Masque polyester	DB9 / Tego Disperse 710 15% Diéthylène glycol butyl éther 42,5% MEK 42,5%	28	Sur papier chromatographie: Bon passage de l'encre à travers le cadre. Difficile à racler. Bonne définition des motifs (grand carré et petit trait). Trop d'épaississant à rajouter compte-tenu de l'effet obtenu
Masque polyester	DB9 / Tego Disperse 670 5% Diéthylène glycol butyl éther 66% MEK 33%	29	Sur papier chromatographie: Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition des motifs (grand carré et petit trait), mais l'encre continue à s'étaler malgré l'épaississant. Disparition des motifs. L'encre semble peu épaissie
Masque polyester	DB9 / Byk D410 2% Diéthylène glycol butyl éther 98%	30	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition des motifs (grand carré et petit trait), mais

			l'encre continue à s'étaler malgré l'épaississant. Disparition des motifs.
Masque polyester	DB9 / Byk E410 30% Diethylene glycol butyl ether 35% MEK 35%	31	Sur papier chromatographie: Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition des motifs (grand carré et petit trait). Cadre difficile à nettoyer. Virage du DB9 pendant la nuit de séchage.
Masque polyester	DB9 / Acide 12-Hydroxydécanoïque 5% Diéthylène glycol butyl éther 50% MEK 50%	32	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Pas de motif après séchage
Masque polyester	DB9 / PVC 5% MEK 95%	35	Sur papier chromatographie: Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition des motifs (grand carré et petit trait). Persistance du motif après séchage. Virage au rose du DB9 en cours de séchage.
Masque polyester	DB9 / PVDF (TRFE CFE 63009) 5% MEK 95%	36	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition

			des motifs (grand carré et petit trait). Persistance du motif après séchage. Virage au rose du DB9 en cours de séchage.
Masque polyester	DB9 / XM220 (OP) 5% MEK 95%	37	Pas de dispersion des billes de polymère.
Masque polyester	DB9 / XM220 (OP) 5% Diéthylène glycol butyl éther 95%	38	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Mais étalement de l'encre, perte instantanée du motif.
Masque polyester	DB9 / Amidon 5% Diéthylène glycol butyl éther 95%	39	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition des motifs (grand carré et petit trait), mais l'encre continue à s'étaler malgré l'épaississant. Disparition des motifs.
Masque polyester	DB9 / Amidon 5% MEK 95%	40	Virage au vert du DB9.
Masque polyester	DB9 / Triéthanolamine 5% Diéthylène glycol butyl éther 95%	41	Sur papier chromatographie: Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition des motifs (grand carré et petit trait), mais l'encre continue à

			s'étaler malgré la triéthanolamine. Disparition des motifs. La triéthanolamine ne sèche pas (à 335,4°C).
Masque polyester	DB9 / Poly(vinyl butyral-co-alcool vinylique-co-acétate de vinyle) 4% MEK 96%	43	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition des motifs (grand carré et petit trait). Persistance du motif après séchage. Virage au rose du DB9 en cours de séchage
Masque polyester	DB9 / Poly(styrène-co-méthacrylate de méthyle) 5% MEK 95%	44	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre
Masque polyester	DB9 / Poly(styrène-co-méthacrylate de méthyle) 10% MEK 90%	45	Sur papier chromatographie: Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition des motifs (grand carré et petit trait). Persistance du motif après séchage. Pas de virage du DB9 ni du BCP lors du séchage. (DB9 et BCP présolubilisé dans du diéthylène glycol butyl éther)
Masque polyester	DB9 /	46	Sur papier chroma-

	Poly(styrène-co-méthacrylate de méthyle) 20% MEK 80%		tographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition des motifs (grand carré et petit trait). Persistance du motif après séchage. Pas de virage du DB9 ni du BCP lors du séchage.
Masque polyester	DB9 / PMMA 10% MEK 90%	47	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Motifs mal résolus.
Masque polyester	DB9 / PMMA 10% Dichlorméthane 90%	48	Encre gélifiée
Masque polyester	DB9 / PMMA 0,05% Dichlorméthane 100%	49	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition des motifs. Persistance du motif après séchage. Virage de couleur après 24h.
Masque polyester	DB9 / Triéthanolamine 29% MEK 71%	50	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition des motifs mais l'encre continue à s'étaler malgré la triéthanolamine. Disparition des motifs. La triéthanolamine.

			nolamine ne sèche pas (à 335,4°C).
Masque polyester	DB9 et MEK / PolyBisphénol A carbonate 10% Dichlorméthane 90%	51	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition des motifs. Persistance du motif après séchage. Pas de virage du DB9 ni du BCP lors du séchage. (et BCP et Diéthylène glycol butyl éther)
Masque polyester	DB9 / Triéthanolamine 5% MEK 95%	54	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition des motifs. Mais les motifs finissent par disparaître lentement
Masque polyester	DB9 et MEK/ Polycarbonate de propylène 10% MEK 90%	55	Sur papier chromatographie : Bon passage de l'encre à travers le cadre. Bonne définition des motifs. Persistance du motif après séchage. Pas de virage du DB9 ni du BCP lors du séchage. (et BCP et Diéthylène glycol butyl éther)

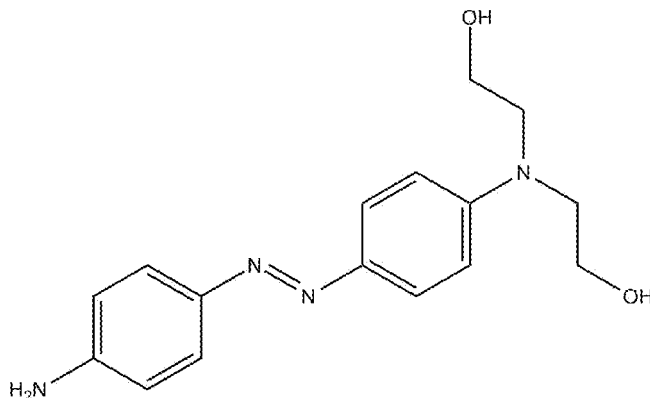
[0073] Les abréviations suivantes utilisées dans ce tableau correspondent aux produits suivants :

[0074] -PVP : polyvinylpyrrolidone ;

- [0075] -PVC : polychlorure de vinyle ;
- [0076] -PVDF : polyfluorure de vinylidène ;
- [0077] -PMMA : polyméthacrylate de méthyle ;
- [0078] -XM220 (OP) : Poudre de polyéthylène fine (UHMWPE), Taille moyenne des particules : 30 µm (Mitsui Chemicals MIPELON XM-220).
- [0079] Il ressort de ce tableau que les compositions conformes à l'invention (Compositions n°44, 45, 46, 51 et 55) permettent d'obtenir les meilleurs résultats.
- [0080] D'autres essais ont été réalisés avec d'autres indicateurs colorés : le pourpre de bromocrésol sous forme de sel de sodium, le jaune brillant (Yellow Brilliant), le vert de bromocrésol et le bleu de thymol dans deux types de compositions :
- [0081] -un premier type de composition comprenant, outre l'indicateur coloré, du poly(styrène-co-méthacrylate de méthyle) et de la méthyléthylcétone (avec une première composition comprenant respectivement 0,1% massique d'indicateur coloré, 10% massique de poly(styrène-co-méthacrylate de méthyle) et 90% massique de la méthyléthylcétone et une deuxième composition comprenant respectivement 1% massique d'indicateur coloré, 10% massique de poly(styrène-co-méthacrylate de méthyle) et 89% massique de la méthyléthylcétone) ;
- [0082] -un deuxième type de composition comprenant, outre l'indicateur coloré, du polycarbonate de propylène et de la méthyléthylcétone (avec une première composition comprenant respectivement 0,1% massique d'indicateur coloré, 10% massique de polycarbonate de propylène et 90% massique de la méthyléthylcétone et une deuxième composition comprenant respectivement 1% massique d'indicateur coloré, 10% massique de polycarbonate de propylène et 89% massique de la méthyléthylcétone).
- [0083] Ces différentes compositions ont été déposées par sérigraphie manuelle *via* un masque en polyester avec des résultats probants.

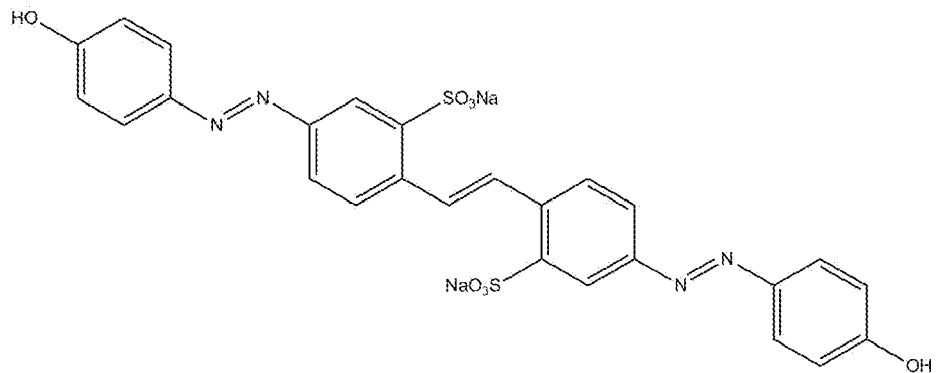
Revendications

- [Revendication 1] Composition utilisable pour un procédé d'impression d'un support par sérigraphie comprenant :
- au moins un indicateur coloré choisi parmi les composés anthraquinoniques, les composés azoïques, les composés triarylméthanés, les composés xanthéniques, les composés indigoïques, les complexes métalliques, les composés comprenant au moins un groupe stilbène, les composés coumariniques, les composés comprenant au moins un groupe cyanine, les composés comprenant au moins un groupe phtalocyanine, les composés comprenant au moins un groupe porphyrine, les composés comprenant au moins un groupe hydrazone ;
 - au moins un agent épaississant polymérique ; et
 - au moins un solvant organique.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, dans laquelle l'indicateur coloré est choisi parmi les composés azoïques et les composés triarylméthanés.
- [Revendication 3] Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'indicateur coloré est un composé azoïque.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle, lorsque l'indicateur coloré est un composé azoïque, il est un composé diphenyldiazoïque.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle, lorsque l'indicateur coloré est un composé azoïque, il est le 2,2'-[4-(4-Aminophénylazo)phénylimino]diéthanol répondant à la formule suivante :
- [Chem.1]



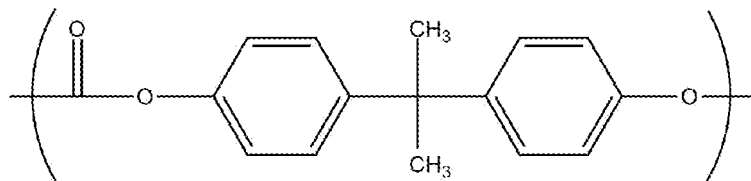
ou encore le jaune brillant répondant à la formule suivante :

[Chem.2]



- [Revendication 6] Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'indicateur coloré est un composé triarylméthane.
- [Revendication 7] Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle, lorsque l'indicateur coloré est un composé triarylméthane, il est le pourpre de bromocrésol sous forme d'un sel de sodium, le vert de bromocrésol ou le bleu de thymol.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'agent épaississant polymérique est un agent épaississant polymérique choisi parmi les polycarbonates, les copolymères comprenant au moins un motif répétitif styrénique et au moins un motif répétitif (méth)acrylate.
- [Revendication 9] Composition selon la revendication 8, dans laquelle, lorsque l'agent épaississant est un polycarbonate, il est choisi parmi :
- un polycarbonate résultant de la polycondensation du bisphénol-A et d'un carbonate et présentant comme motif répétitif le motif de formule suivante :

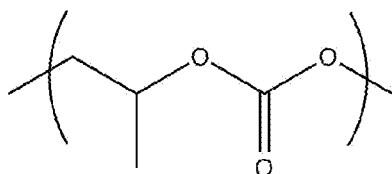
[Chem.6]



ce polycarbonate étant dénommé également poly(Bisphénol A carbonate) ; ou

- un polycarbonate étant un copolymère de dioxyde de carbone et d'oxyde de propylène et présentant comme motif répétitif le motif de formule suivante :

[Chem.7]



ce polycarbonate étant dénommé également polycarbonate de propylène.

- [Revendication 10] Composition selon la revendication 8, dans laquelle, lorsque l'agent épaississant est un copolymère comprenant au moins un motif répétitif styrénique et au moins un motif (méth)acrylate, il est un copolymère résultant de la copolymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le solvant organique est choisi parmi les solvants cétones, les solvants halogénures d'alkyle, les solvants éthers et les mélanges de ceux-ci.
- [Revendication 12] Composition selon la revendication 11, dans laquelle :
- lorsque le solvant organique est un solvant cétone, il est un solvant dialkylcétone ;
 - lorsque le solvant organique est un solvant halogénure d'alkyle, il est un solvant chlorure d'alkyle ;
 - lorsque le solvant organique est un solvant éther, il est un solvant diéthylèneglycol alkyle éther.
- [Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'agent épaississant est présent en une teneur allant de 10 à 20% massique par rapport à la masse totale de l'agent épaississant et du ou des solvants organiques, tandis que le ou les solvants organiques est (sont) présent(s) en une teneur allant de 80 à 90% massique par rapport à la masse totale de l'agent épaississant et du ou des solvants organiques.
- [Revendication 14] Composition selon la revendication 1, qui est constituée exclusivement :
- d'au moins un indicateur coloré choisi parmi les indicateurs colorés azoïques, les indicateurs colorés triarylméthanes ;
 - d'au moins un agent épaississant polymérique choisi par les polymères carbonates, les copolymères comprenant au moins un motif répétitif styrénique et au moins un motif répétitif (méth)acrylate ; et
 - d'au moins un solvant organique choisi parmi les solvants cétones, les solvants halogénures d'alkyle, les solvants éthers et les mélanges de

ceux-ci.

[Revendication 15]

Composition selon la revendication 1, qui est une composition choisie parmi les compositions suivantes :

-une composition comprenant, comme indicateur coloré, du 2,2'-[4-(4-Aminophénylazo)phénylimino]diéthanol ou du pourpre de bromocrésol sous forme d'un sel de sodium, comme agent épaississant, du poly(styrène-co-méthacrylate de méthyle) et comme solvant organique, de la méthyléthylcétone, l'agent épaississant et le solvant organique étant présents à raison de teneurs respectives de 10% massique et de 90% massique par rapport à la masse totale de l'agent épaississant et du solvant organique et, le cas échéant, le pourpre de bromocrésol sous forme d'une sel de sodium pouvant être préalablement dissous dans du diéthylèneglycol n-butyléther ;

-une composition comprenant, comme indicateur coloré, du 2,2'-[4-(4-Aminophénylazo)phénylimino]diéthanol ou du pourpre de bromocrésol sous forme d'un sel de sodium, comme agent épaississant, du poly(Bisphénol A carbonate) et comme solvant organique, du dichlorométhane, l'agent épaississant et le solvant organique étant présents à raison de teneurs respectives de 10% massique et de 90% massique par rapport à la masse totale de l'agent épaississant et du solvant organique et, le cas échéant, le

2,2'-[4-(4-Aminophénylazo)phénylimino]diéthanol pouvant être préalablement dissous dans du méthyléthylcétone et le pourpre de bromocrésol sous forme d'un sel de sodium pouvant être préalablement dissous dans du diéthylèneglycol n-butyléther ;

-une composition comprenant, comme indicateur coloré, du 2,2'-[4-(4-Aminophénylazo)phénylimino]diéthanol ou du pourpre de bromocrésol sous forme d'un sel de sodium, comme agent épaississant, du polycarbonate de propylène et comme solvant organique, de la méthyléthylcétone, l'agent épaississant et le solvant organique étant présents à raison de teneurs respectives de 10% massique et de 90% massique par rapport à la masse totale de l'agent épaississant et du solvant organique et, le cas échéant, le

2,2'-[4-(4-Aminophénylazo)phénylimino]diéthanol pouvant être préalablement dissous dans du méthyléthylcétone et le pourpre de bromocrésol sous forme d'un sel de sodium pouvant être préalablement dissous dans du diéthylèneglycol n-butyléther.

[Revendication 16]

Utilisation d'une composition telle que définie selon l'une quelconque

- des revendications 1 à 15 pour imprimer un support par sérigraphie.
- [Revendication 17] Procédé d'impression d'un support par sérigraphie comprenant au moins une étape de dépôt d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 sur le support *via* un masque de sérigraphie.
- [Revendication 18] Système pour la détection colorimétrique d'au moins un composé chimique comprenant un support recouvert, en tout ou partie, par des points d'impression issus d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**
N° d'enregistrement
national
 établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche

FA 902709
FR 2113671

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	EP 3 081 606 A1 (TEIKOKU PRINTING INK MFG [JP]) 19 octobre 2016 (2016-10-19)	1-14, 16-18	C09B26/02 C09B11/04 C09D7/43 B41F15/00 B41M5/388 G01N21/75
A	* page 8 - page 10; exemples 2-3, 5-6; tableau 1 * * page 12, alinéa 64 * -----	15	
X	US 2011/117350 A1 (KUENZEL ROLAND [DE] ET AL) 19 mai 2011 (2011-05-19)	1-14, 16-18	
A	* page 10 - page 11; exemples 1, 3, 4, 6; tableaux 1, 3, 4, 6 * * page 11, alinéa 199 * -----	15	
X	US 5 085 697 A (KIMURA TETSUYA [JP] ET AL) 4 février 1992 (1992-02-04)	1-14, 16-18	
A	* colonne 9 - colonne 10; exemples 1-2; tableau 2 * * colonne 11; exemple 3 * -----	15	
X	WO 2012/098404 A1 (SERICOL LTD [GB]; GOULD NIGEL [GB]; WARD JEREMY [GB]) 26 juillet 2012 (2012-07-26)	1-14, 16-18	
A	* page 14, ligne 5 - ligne 10 * -----	15	
X	US 7 763 670 B2 (SUN CHEMICAL CORP [US]) 27 juillet 2010 (2010-07-27)	1-14, 16-18	
A	* colonne 10; exemple 6 * -----	15	
X	JP 2003 238876 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 27 août 2003 (2003-08-27)	1-14, 16-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C09B C09D
A	* page 15; exemple 2 * -----	15	
X	CN 109 440 489 A (ANHUI QINGCAI TECH CO LTD) 8 mars 2019 (2019-03-08)	1-5, 11, 12	
A	* page 9; exemple 2 * -----	6-10, 13-18	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 août 2022		Jeanjean, Fabien	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		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.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2113671 FA 902709**

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 **08-08-2022**
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	
EP 3081606	A1	19-10-2016	BR 112017014807 A2	09-01-2018
			CA 2972574 A1	04-08-2016
			CN 106068313 A	02-11-2016
			CN 106459624 A	22-02-2017
			CN 106459625 A	22-02-2017
			CN 106459629 A	22-02-2017
			CN 107384023 A	24-11-2017
			CN 107586486 A	16-01-2018
			CN 108485370 A	04-09-2018
			EP 3081606 A1	19-10-2016
			EP 3115422 A1	11-01-2017
			EP 3115423 A1	11-01-2017
			EP 3115424 A1	11-01-2017
			IL 244328 A	29-12-2016
			JP 5968574 B1	10-08-2016
			JP 6008435 B1	19-10-2016
			JP 6008436 B1	19-10-2016
			JP WO2016121220 A1	27-04-2017
			JP WO2016121724 A1	27-04-2017
			JP WO2016121726 A1	27-04-2017
			KR 20160102962 A	31-08-2016
			KR 20160145831 A	20-12-2016
			KR 20160147284 A	22-12-2016
			KR 20160148025 A	23-12-2016
			MX 366455 B	10-07-2019
			MX 366456 B	10-07-2019
			MX 366457 B	10-07-2019
			MX 366460 B	10-07-2019
			MY 175446 A	29-06-2020
			MY 177539 A	18-09-2020
			PH 12016501451 A1	22-08-2016
			PH 12016502227 A1	16-01-2017
			PH 12016502422 A1	06-03-2017
			PH 12017500289 A1	17-07-2017
			RU 2610757 C1	15-02-2017
			RU 2664054 C1	14-08-2018
			SG 11201609666Y A	29-12-2016
			SG 11201609669Q A	29-12-2016
			SG 11201609670R A	29-12-2016
			SG 11201609672X A	29-12-2016
TW 201627423 A	01-08-2016			
TW 201634603 A	01-10-2016			
TW 201702320 A	16-01-2017			
TW 201704378 A	01-02-2017			
US 2017233593 A1	17-08-2017			
US 2017320345 A1	09-11-2017			

EPO FORM P0465

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

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2113671 FA 902709**

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 **08-08-2022**
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
		US 2017321072 A1	09-11-2017
		US 2018010002 A1	11-01-2018
		WO 2016121141 A1	04-08-2016
		WO 2016121220 A1	04-08-2016
		WO 2016121724 A1	04-08-2016
		WO 2016121726 A1	04-08-2016

US 2011117350	A1	19-05-2011	AT 533818 T
			AT 550167 T
			CN 102027080 A
			CN 102099427 A
			DE 102008023499 A1
			EP 2276816 A1
			EP 2285916 A1
			EP 2305758 A1
			ES 2375827 T3
			ES 2385921 T3
			JP 5454812 B2
			JP 5597627 B2
			JP 2011521029 A
			JP 2011523603 A
			KR 20110011620 A
			KR 20110019372 A
			PL 2285916 T3
			RU 2010150832 A
			TW 201008990 A
			TW 201011077 A
			US 2011117350 A1
			US 2011118377 A1
			WO 2009138215 A1
			WO 2009138217 A1

US 5085697	A	04-02-1992	AUCUN

WO 2012098404	A1	26-07-2012	GB 2501039 A
			WO 2012098404 A1

US 7763670	B2	27-07-2010	AT 365772 T
			AU 9201801 A
			DE 60129155 T2
			DK 1343844 T3
			EP 1343844 A1
			GB 2370279 A
			JP 5335172 B2
			JP 2004516354 A
			JP 2012162719 A

EPO FORM P0465

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

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2113671 FA 902709**

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 **08-08-2022**
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
		MX PA03005738 A	29-04-2005
		US 2006052477 A1	09-03-2006
		WO 0250186 A1	27-06-2002

JP 2003238876 A	27-08-2003	JP 4652658 B2	16-03-2011
		JP 2003238876 A	27-08-2003

CN 109440489 A	08-03-2019	AUCUN	
