

(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
25 octobre 2018 (25.10.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/193197 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C09D 11/16 (2014.01) B43K 8/02 (2006.01)

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/050953

(22) Date de dépôt international :
16 avril 2018 (16.04.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1753341 18 avril 2017 (18.04.2017) FR

(71) Déposant : SOCIETE BIC [FR/FR] ; 14 Rue Jeanne
D'asnieres, 92110 Clichy (FR).

(72) Inventeurs : BETHOUART, Carine ; 52 Rue Corne,
62152 Neufchatel-Hardelot (FR). LEFEBVRE, Philippe ;
53 Rue René Cassin, 62930 Wimereux (FR). DEBRAU-
WER, Christelle ; 10 Rue des 4 Vents, 77860 Saint Ger-
main Sur Morin (FR).

(74) Mandataire : MENDELSON, Isabelle et al. ; Cabinet
Beau De Lomenie, 158 rue de l'Université, 75340 Paris Ce-
dex 07 (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: ALCOHOL-BASED DRY-ERASABLE INK

(54) Titre : ENCRE EFFACABLE A SEC A BASE D'ALCOOL

(57) Abstract: The present invention relates to an alcohol-based dry-erasable ink for a writing instrument comprising, as separation agent, a mixture of glycerol, glycol and pentaerythritol ester. The invention also relates to a writing instrument comprising a dry-erasable ink according to the invention.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une encre effaçable à sec à base d'alcool pour instrument d'écriture comprenant en tant qu'agent de séparation un mélange de glycérol, de glycol et d'ester de pentaérythritol. Elle concerne en outre un instrument d'écriture, comprenant une encre effaçable à sec selon l'invention.



WO 2018/193197 A1

ENCRE EFFACABLE A SEC A BASE D'ALCOOL

La présente invention concerne les encres effaçables à sec à base d'alcool pour instrument d'écriture.

5

Les encres effaçables à sec sont destinées à être utilisées sur des surfaces imperméables telles que des tableaux blancs par exemple de type velleda®. Ce sont dans la majorité des cas des encres pigmentées et de faible viscosité (entre 5 et 10 cP à 20°C) pour une utilisation en particulier dans des marqueurs
10 munis de pointes fibreuses. Elles sèchent rapidement et sont facilement effaçables par frottement après séchage par exemple à l'aide d'un tissu sec ou d'une brosse.

Une des propriétés importantes de ce type d'encre est justement leurs propriétés d'effacement dans le temps. L'utilisateur veut pouvoir effacer un
15 tableau blanc même après plusieurs jours, semaines ou même mois.

Ces propriétés d'effacement peuvent différer selon le matériau de surface des tableaux blancs : polypropylène, PVC, laquée, émaillée ou mélamine par exemple.

20 La demande de brevet JP2010-209169 enseigne que cette propriété peut être améliorée par ajout d'un ester de polyol néopentyl et d'acide gras, l'acide gras étant en C₄₋₂₀, tels que par exemple les esters de pentaérythritol de tétra acide gras.

Or les inventeurs se sont aperçus de façon surprenante que l'utilisation d'un
25 ester de pentaérythritol en tant qu'agent de séparation dans des encres effaçables à sec à base d'alcool permettait certes d'obtenir des encres ayant de bonnes propriétés d'effacement à long terme mais uniquement pour certaines surfaces (polypropylène, PVC et émaillée) et qu'en outre à l'inverse les propriétés d'effacement juste après l'utilisation de l'encre, c'est-à-dire de l'encre
30 encore humide, étaient peu intéressantes.

Les inventeurs ont ainsi découvert que pour améliorer ces performances d'effacement, à la fois sur du long terme quelle que soit la surface du tableau, et sur le court terme (à T₀), c'est-à-dire de l'encre encore humide, il était

nécessaire d'utiliser l'ester de pentaérythritol en association avec du glycérol et un glycol, en particulier du triéthylène glycol, car ces trois composants présentent une synergie si on les utilise ensemble.

La demande EP0551913 décrit que les esters de pentaérythritol tels que le pentaérythritol tétraoctanoate doivent être utilisés en tant qu'agent de séparation en association avec un autre agent de séparation pour améliorer les propriétés d'effacement. Toutefois cet autre agent de séparation est un copolymère bloc polyoxyéthylène polyoxypropylène.

La demande JPH0428777 enseigne quant à elle que l'ester de tétraacide gras de pentaérythritol doit être utilisé en tant qu'agent de séparation en association avec deux autres agents de séparation pour améliorer les propriétés d'effacement. Toutefois ces deux autres agents de séparation sont un ester d'un acide mono-carboxylique aliphatique ayant au moins 8 atomes de carbone et d'un alcool monohydrique aliphatique ayant au moins 8 atomes de carbone et un ester d'acide phosphorique d'éther de phényle polyoxyéthylène alkylène.

La présente invention concerne ainsi une encre effaçable à sec à base d'alcool pour instrument d'écriture comprenant en tant qu'agent de séparation un mélange de glycérol, de triéthylène glycol et d'ester de pentaérythritol.

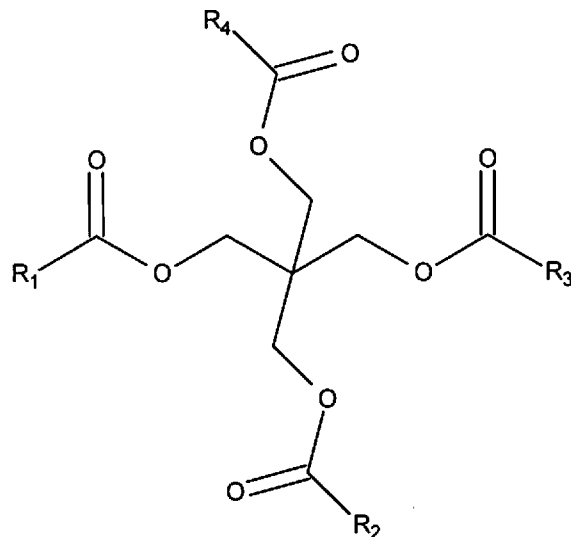
20

Au sens de la présente invention, on entend par « encre effaçable à sec », une encre qui peut être effacée à sec sur le support, même après séchage, par simple frottement, sans utilisation d'eau ou autre solvant, par exemple par utilisation d'un chiffon sec.

25 L'encre effaçable à sec selon la présente invention comprend donc en tant qu'agent de séparation un mélange de glycérol, de glycol et d'ester de pentaérythritol, avantageusement un mélange de glycérol, de triéthylène glycol et d'ester de pentaérythritol.

L'ester de pentaérythritol peut être un ester de pentaérythritol de tétra acide gras, en particulier de tétra acide gras en C₄-C₂₀. De façon avantageuse il s'agit d'un ester de formule générale (I) suivante

30



(I)

dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle en C_4 - C_{20} , avantageusement en C_6 - C_{12} , encore plus avantageusement en C_8 - C_{10} .

- 5 On entend au sens de la présente invention par « groupe alkyle en C_4 - C_{20} » tout groupe alkyle saturé linéaire ou ramifié comprenant entre 4 et 20 atomes de carbones. Il s'agit par exemple des groupes butyle, pentyle, hexyle, heptyle éthylhexyle, octyle, décyle, nonyle, undécyle et dodécyle.

- En tant qu'ester de pentaérythritol selon l'invention on peut citer par exemple le
 10 pentaérythrityl tétraéthylhexanoate, le pentaérythrityl tétracaprylate / tétracaprate, le pentaérythrityl tétracaprylate, le pentaérythrityl tétracaprate et leurs mélanges.

De façon avantageuse, il s'agit du pentaérythrityl tétraéthylhexanoate.

- Ces esters sont en particulier disponibles commercialement auprès de la société
 15 STEARINERIE DUBOIS.

- Avantageusement, la teneur en ester de pentaérythritol de l'encre selon l'invention est comprise entre 0,1 et 25 %, avantageusement entre 1 et 20%, en particulier entre 5 et 8%, plus avantageusement entre 5 et 7%, en poids par
 20 rapport au poids total de l'encre.

Dans un mode de réalisation particulier, la teneur en glycérol de l'encre selon l'invention est comprise entre 0,1 et 10 %, avantageusement entre 0,5 et 7%,

plus avantageusement entre 1 et 5%, encore plus avantageusement entre 2 et 4%, en poids par rapport au poids total de l'encre.

Le glycol utilisable en tant qu'agent de séparation dans l'encre effaçable à sec selon l'invention peut par exemple être du butylène glycol, du propylène glycol, de l'hexylène glycol, un polyoxyalkylène glycol tel que le triéthylène glycol, le dipropylène glycol ou le tripropylène glycol.

Avantageusement il s'agit un polyoxyalkylène glycol tel que le triéthylène glycol, le dipropylène glycol ou le tripropylène glycol.

10 Encore plus avantageusement il s'agit du triéthylène glycol.

Dans un autre mode de réalisation, la teneur en glycol, en particulier en triéthylène glycol, de l'encre selon l'invention est comprise entre 0,1 et 5 %, avantageusement entre 0,3 et 4%, plus avantageusement entre 0,5 et 2%, en poids par rapport au poids total de l'encre.

15

L'encre selon la présente invention est à base d'alcool. Elle comprend donc comme solvant principal (c'est-à-dire comme solvant présent en plus grande quantité) un alcool. Avantageusement, l'alcool est un alcool de formule générale $R_4\text{-OH}$ dans laquelle R_4 représente un groupe alkyle en $C_1\text{-}C_6$, en particulier en $C_1\text{-}C_4$. De façon avantageuse l'alcool est choisi parmi l'éthanol, le propanol (par exemple l'isopropanol et/ou le n-propanol), le butanol (par exemple l'isobutanol, le n-butanol, le sec-butanol et/ou le tert-butanol) et leurs mélanges, plus avantageusement parmi l'éthanol, le propanol et leurs mélanges, encore plus avantageusement parmi le n-propanol, l'éthanol et leurs mélanges.

25

En particulier la teneur en alcool de l'encre selon l'invention est comprise entre 40 et 90 %, avantageusement entre 60 et 87%, plus avantageusement entre 75 et 85%, en poids par rapport au poids total de l'encre.

30 L'encre à base d'alcool selon la présente invention peut comprendre un autre solvant tel qu'un solvant organique qui en particulier va s'évaporer rapidement et donc ayant un bas point d'ébullition.

De façon avantageuse l'encre à base d'alcool selon la présente invention ne contient pas d'autre solvant.

Avantageusement, l'encre effaçable à sec selon la présente invention comprend
5 en outre un pigment, une résine et éventuellement des additifs.

Le pigment permet d'apporter la couleur à l'encre et est choisi parmi les pigments bien connus de l'homme du métier tels que par exemple le Pigment Blue 15:6 et le Pigment Violet 37 qui permettent d'obtenir la couleur bleue.

10 De façon avantageuse, la teneur en pigment de l'encre selon l'invention est comprise entre 0,1 et 10 %, avantageusement entre 0,5 et 5%, plus avantageusement entre 1 et 3%, en particulier entre 1 et 2%, en poids par rapport au poids total de l'encre.

15 La résine présente dans l'encre selon l'invention permet d'apporter la viscosité appropriée pour l'écriture et l'adhérence sur la surface d'écriture imperméable. La résine va en outre créer un film avec le pigment après évaporation de l'alcool.

La résine est avantageusement soluble dans l'alcool. La résine peut être une
20 résine vinylique, une résine acrylique, une résine styrène-acrylique, une résine copolymère styrène-acide maléique, une résine copolymère rosine-acide maléique, une résine phénol, une résine cellulosique, une résine cétone, ou un mélange de celles-ci. Avantageusement la résine est une résine vinylique telle qu'un copolymère de chlorure de vinyle, le polyvinyle butyrale, la polyvinyle
25 pyrrolidone, le polyvinyle acétate, le copolymère de vinyle-pyrrolidone et de vinyle acétate ou un mélange de ceux-ci. En particulier la résine est du polyvinyle butyrale.

Dans un mode de réalisation particulier, la teneur en résine de l'encre selon l'invention est comprise entre 0,1 et 10 %, avantageusement entre 0,5 et 5%,
30 plus avantageusement entre 0,7 et 3%, en particulier entre 1 et 2%, en poids par rapport au poids total de l'encre.

L'encre effaçable à sec selon l'invention peut comprendre en outre des additifs tels que des tensioactifs (par exemple de type anionique, cationique ou non ionique tel que du laureth-3, de l'alcool éthoxylate phosphaté ou leurs mélanges), des additifs de fabrication (par exemple de type ester tel que des triglycérides, en particulier en C7, C8 et/ou C10), des agents dénaturants (par

5 exemple de type ester tel que le diéthylhexyl adipate), des agents retardateurs de séchage (par exemple de type ester ou paraffines tel que du sorbitan stéarate) et leurs mélanges.

Avantageusement, la teneur en additif de l'encre selon l'invention est comprise

10 entre 0,1 et 10 %, plus avantageusement entre 0,5 et 5%, encore plus avantageusement entre 0,7 et 4%, en particulier entre 2 et 3%, en poids par rapport au poids total de l'encre.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, la composition selon

15 l'invention ne comprend pas de copolymère bloc polyoxyéthylène-polyoxypropylène.

En effet contrairement à ce qui a été indiqué dans la demande EP0551913, la présence d'un tel copolymère n'est pas nécessaire dans l'encre selon l'invention pour obtenir de bonnes propriétés d'effacement.

20

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, la composition selon l'invention ne comprend pas d'ester d'acide phosphorique d'éther de phényle polyoxyéthylène alkylène ou d'ester d'un acide mono-carboxylique aliphatique ayant au moins 8 atomes de carbone et d'un alcool monohydrique aliphatique

25 ayant au moins 8 atomes de carbone ou d'un mélange de ces esters.

En effet contrairement à ce qui a été indiqué dans la demande JPH0428777, la présence de ces deux esters n'est pas nécessaire dans l'encre selon l'invention pour obtenir de bonnes propriétés d'effacement.

30 L'encre effaçable à sec selon l'invention est donc destinée à un instrument d'écriture, tel que par exemple un stylo ou un marqueur, avantageusement il s'agit d'un marqueur, en particulier à pointe fibreuse.

Le marqueur peut par exemple avoir une pointe en ogive ou une pointe en biseau.

L'encre effaçable à sec selon l'invention est destinée à être utilisée sur une surface non poreuse, en particulier lisse, tel que par exemple un tableau d'écriture blanc. Ce tableau d'écriture peut avoir une surface de composition
5 différente. Il peut s'agir d'un tableau émaillé, d'un tableau laqué, d'un tableau recouvert d'un film de polypropylène, d'un tableau recouvert d'un film de PVC ou d'un tableau recouvert de mélamine.

10 La présente invention concerne en outre un instrument d'écriture, comprenant une encre effaçable à sec selon la présente invention.

Avantageusement l'instrument d'écriture est un stylo ou un marqueur, en particulier un marqueur, plus particulièrement à pointe fibreuse.

Le marqueur peut par exemple avoir une pointe en ogive ou une pointe en
15 biseau.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de l'exemple qui suit qui est donné à titre indicatif non limitatif.

Exemple 1 :

20 Les propriétés d'effacement à court (humide ou sec) et à long terme sont testées pour différentes compositions d'encre effaçable à sec : une composition d'encre selon l'invention comprenant comme agent de séparation un mélange de glycérol, de triéthylène glycol et d'ester de pentaérythritol (exemple 1), une composition comparative d'encre contenant comme agent de séparation
25 uniquement un ester de pentaérythritol (exemple comp. 1), une composition comparative d'encre contenant comme agent de séparation un mélange d'ester de pentaérythritol et de glycérol (exemple comp. 2), une composition comparative d'encre contenant comme agent de séparation un mélange d'ester de pentaérythritol et du triéthylène glycol (exemple comp. 3) et une
30 composition comparative d'encre contenant comme agent de séparation un mélange de triéthylène glycol et de glycérol (exemple comp. 4). La composition de ces différentes encres bleues est indiquée dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : composition des encres en % en poids.

	Ex 1	Ex Comp. 1	Ex Comp. 2	Ex Comp. 3	Ex Comp. 4
ETHANOL	69,84	73,80	69,84	69,84	69,84
PROPANOL-1	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
PIGMENT BLUE 15:6	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47
PIGMENT VIOLET 37	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
POLYVINYL BUTYRAL	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76
TRIGLYCERIDE C7	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73
TRIGLYCERIDE C8/C10					1,00
PENTAERYTHRITYL TETRAETHYLHEXANOATE	6,00	6,00	6,00	6,00	
GLYCEROL	3,00		4,00		3,00
TRIETHYLENE GLYCOL	1,00			4,00	1,00
DIETHYLHEXYL ADIPATE	0,71	0,75	0,71	0,71	0,71
DIISODECYL ADIPATE					5,00
SORBITAN STEARATE	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
LAURETH-3	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
PHOSPHATED ALCOHOL ETHOXYLATE	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Le descriptif des tests mis en œuvre pour comparer l'effaçabilité à T0 et dans le temps entre les encres est le suivant:

EFFACABILITE A T0 :

- 5 Ce test évalue l'effaçabilité d'un dépôt d'encre lorsqu'il est encore humide et lorsqu'il est sec, ainsi que l'incidence de l'effacement sur le support.

Le test est réalisé dans une pièce avec air conditionné et humidité contrôlée : 23°C (+/- 2°C) / 50% d'Humidité Relative (+/- 5%)

Le test est réalisé sur deux surfaces différentes : ardoise de type Velleda® (film en polypropylène) et un tableau blanc avec surface mélaminée.

Avant de démarrer les tests, il faut nettoyer les différents supports avec de l'éthanol, les laisser sécher pendant 5 minutes, se laver les mains puis les sécher.

Trois tests sont réalisés :

- 5 - Effaçabilité du tracé humide (avant tissu) : ce test permet de vérifier que l'effacement est propre quand le consommateur fait une erreur par exemple et veut effacer tout de suite son marquage sans attendre le temps de séchage du film sur le support.

La procédure consiste à faire, sur chacune des surfaces à tester, un frottis de dimensions 20 x 80mm et à essuyer immédiatement le frottis avec 2 doigts dans un mouvement circulaire jusqu'à disparition complète du frottis.

Cette étape est répétée 5 fois de suite aussi rapidement que possible et en faisant le frottis exactement au même endroit (sans nettoyer le support entre les essuyages) et un score est attribué en fonction de ce qui reste visible sur le support selon une échelle indiquée dans le tableau 2 ci-dessous allant de 0 à 10.

Tableau 2 : score en fonction de l'observation

Observation	Pas de trace	Légère Trace	Trace moyenne	Trace importante	Trace très importante
Score	10	7,5	5	2,5	0

-Effaçabilité du tracé humide (après tissu) :

S'il reste une trace, le support est essuyé avec du papier absorbant (à 3 reprises au maximum) et un score est également attribué en fonction de ce qui reste visible sur le support avec la même échelle ci-dessus allant de 0 à 10 du tableau 2.

-Effaçabilité du tracé sec : usage habituel du consommateur

La procédure consiste à faire, sur chacune des surfaces à tester, un frottis de dimensions 20 x 80mm et à le laisser sécher pendant 5 minutes. Le frottis est ensuite essuyé avec un papier absorbant dans un mouvement de va-et-vient jusqu'à disparition complète du frottis.

Ceci est répété 3 fois de suite en faisant le frottis exactement au même endroit (sans nettoyer le support entre les essuyages) et un score est attribué en

fonction de ce qui reste visible sur le support avec la même échelle ci-dessus 0 à 10 du tableau 2.

EFFACABILITE DANS LE TEMPS :

Ce test évalue au bout de combien de temps un dépôt d'encre effaçable à sec adhère sur une surface donnée et ne peut donc plus être effacé. Le test est réalisé dans une pièce avec air conditionné et humidité contrôlée : 23°C (+/- 2°C) / 50% d'Humidité Relative (+/- 5%)

Le test est réalisé sur différentes surfaces:

- une ardoise Velleda® (film en polypropylène)
- 10 - un film PVC
- un tableau blanc avec surface mélaminée acheté sur le marché européen
- un tableau blanc avec surface mélaminée provenant des USA
- un tableau blanc avec surface laquée (acheté sur le marché européen)
- un tableau blanc avec surface émaillée (acheté sur le marché européen)
- 15 Avant de démarrer les tests, il faut nettoyer les différents supports avec de l'éthanol, les laisser sécher pendant 5 minutes.

La procédure consiste à faire verticalement, sur chacune des surfaces à tester, autant de frottis (de dimensions 10 x 10mm) que d'intervalles de vieillissement souhaités. Après chaque intervalle de vieillissement et pour chaque support, le frottis est essuyé avec un papier absorbant propre dans un mouvement aller-retour fluide et rapide sans appuyer trop fort.

- 20 Le test est stoppé dès que l'encre adhère au support ou dès que l'encre ne s'efface plus du tout.

- 25 Dans la procédure standard, ce test est réalisé jusqu'à 3 mois mais pour l'encre selon l'invention (ex 1), le test a été prolongé au-delà de 3 mois.

Le résultat d'effacement, exprimé en temps, correspond à l'intervalle de vieillissement précédant l'adhérence de l'encre ou le non-effacement de l'encre.

Les résultats obtenus avec les différentes encres sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : Résultats des tests d'effacement

Tests		Surface	Ex 1	Ex Comp 1	Ex Comp 2	Ex Comp 3	Ex Comp 4
Effaçabilité à T0 (score)	Tracé humide avant tissu	Velleda®	7,5	2,5	5	5	7,5
		Mélamine	5	0	2,5	2,5	5
	Tracé humide après tissu	Velleda®	10	10	10	10	10
		Mélamine	10	10	10	10	10
	Tracé sec	Velleda®	10	10	10	10	10
		Mélamine	10	10	10	10	10
Effaçabilité dans le temps (en temps)		Velleda®	Entre 7 et 8 mois	3 mois OK	3 mois OK	3 mois OK	Entre 1 et 2 semaines
		Film PVC	> 12 mois	3 mois OK	3 mois OK	3 mois OK	Entre 2 et 3 mois
		Mélamine (EU)	> 12 mois	3 mois OK	< 1 jour	< 1 jour	3 mois OK
		Mélamine (USA)	> 12 mois	Entre 1 et 2 mois	< 1 jour	< 1 jour	Entre 1 et 2 mois
		Laquée	Entre 3 et 4 mois	Entre 1 et 3 jours	Entre 1 et 3 jours	Entre 1 et 3 jours	Entre 1 et 3 jours
		Emaillée	> 12 mois	3 mois OK	Entre 1 et 2 semaines	3 mois OK	3 mois OK

Seule l'encre selon l'invention (Ex 1) permet d'obtenir de bonnes propriétés d'effacement à T0, en particulier lorsque l'encre est encore humide, et dans le

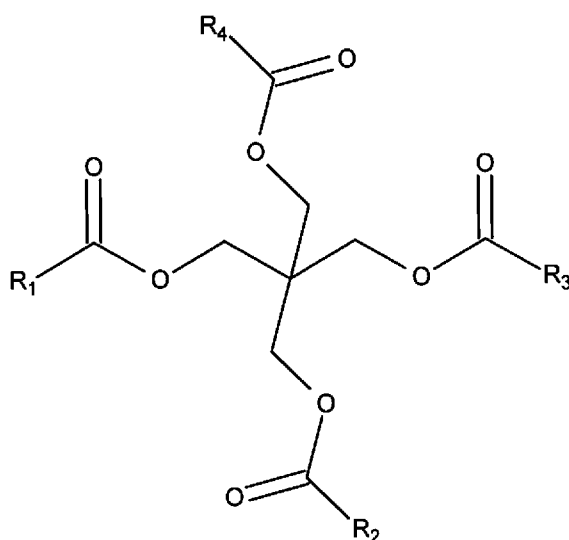
5 temps, quelle que soit la surface sur laquelle la marque a été tracée.

L'utilisation des 3 agents de séparation, ester de pentaérythritol, glycérol et triéthylène glycol a donc des propriétés synergiques sur les propriétés d'effacement.

REVENDEICATIONS

1. Encre effaçable à sec à base d'alcool pour instrument d'écriture comprenant en tant qu'agent de séparation un mélange de glycérol, de glycol et d'ester de pentaérythritol, avantageusement un mélange de glycérol, de triéthylène glycol et d'ester de pentaérythritol.

2. Encre effaçable à sec selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'ester de pentaérythritol est un ester de formule (I) suivante



10

dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle en C_4 - C_{20} , avantageusement il s'agit du pentaérythrityl tétraéthylhexanoate.

3. Encre effaçable à sec selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que sa teneur en ester de pentaérythritol est comprise entre 0,1 et 25 %, avantageusement entre 5 et 8% en poids par rapport au poids total de l'encre.

4. Encre effaçable à sec selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que sa teneur en glycol, avantageusement en triéthylène glycol, est comprise entre 0,1 et 5 %, avantageusement entre 0,5 et 2% en poids par rapport au poids total de l'encre.

5. Encre effaçable à sec selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que sa teneur en glycérol est comprise entre 0,1 et 10 %, avantageusement entre 1 et 5% en poids par rapport au poids total de l'encre.
- 5
6. Encre effaçable à sec selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'alcool est un alcool de formule générale $R_4\text{-OH}$ dans lequel R_4 représente un groupe alkyle en $C_1\text{-}C_6$, avantageusement choisi parmi l'éthanol, le propanol et leurs mélanges.
- 10
7. Encre effaçable à sec selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que sa teneur en alcool est comprise entre 40 et 90 %, avantageusement entre 75 et 85% en poids par rapport au poids total de l'encre.
- 15
8. Encre effaçable à sec selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un pigment, une résine et éventuellement des additifs.
- 20
9. Encre effaçable à sec selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'additif est choisi parmi les tensioactifs, les additifs de fabrication, les agents dénaturant, les agents retardateurs de séchage de la pointe du marqueur et leurs mélanges.
- 25
10. Encre effaçable à sec selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisée en ce que sa teneur en pigment est comprise entre 0,1 et 10 %, avantageusement entre 1 et 2% en poids par rapport au poids total de l'encre.
- 30
11. Encre effaçable à sec selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisée en ce que sa teneur en résine est comprise entre 0,1 et 10 %, avantageusement entre 1 et 2% en poids par rapport au poids total de l'encre.

12. Encre effaçable à sec selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisée en ce que sa teneur en additif est comprise entre 0,1 et 10 %, avantageusement entre 2 et 3% en poids par rapport au poids total de l'encre.

5 **13.** Encre effaçable à sec selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle est destinée à un marqueur, avantageusement à pointe fibreuse.

10 **14.** Encre effaçable à sec selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'elle est destinée à être utilisée sur une surface non poreuse, en particulier lisse, tel que par exemple un tableau d'écriture blanc.

15. Instrument d'écriture, comprenant une encre effaçable à sec selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, avantageusement l'instrument d'écriture
15 est un marqueur, avantageusement à pointe fibreuse.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/050953

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D11/16 B43K8/02
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D B43K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 551 913 A1 (SAKURA COLOR PROD CORP [JP]) 21 July 1993 (1993-07-21) cited in the application example 14 claims 1-9 page 3, lines 12-15 page 3, lines 26-30 -----	1-15
A	US 2010/063186 A1 (ONYENEMEZU CLEMENT N [US]) 11 March 2010 (2010-03-11) claims 1-29; examples 1-5 -----	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May 2018

Date of mailing of the international search report

06/06/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Inzenhofer, Kathrin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/050953

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0551913	A1	21-07-1993	DE 69300771 D1 21-12-1995
			DE 69300771 T2 04-07-1996
			EP 0551913 A1 21-07-1993
			JP 3049140 B2 05-06-2000
			JP H05194904 A 03-08-1993
			US 5324764 A 28-06-1994

US 2010063186	A1	11-03-2010	AU 2009292087 A1 18-03-2010
			CN 102076794 A 25-05-2011
			EP 2334741 A1 22-06-2011
			JP 5738764 B2 24-06-2015
			JP 2012502165 A 26-01-2012
			US 2010063186 A1 11-03-2010
			WO 2010030451 A1 18-03-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050953

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C09D11/16 B43K8/02
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C09D B43K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 551 913 A1 (SAKURA COLOR PROD CORP [JP]) 21 juillet 1993 (1993-07-21) cité dans la demande exemple 14 revendications 1-9 page 3, lignes 12-15 page 3, lignes 26-30	1-15
A	US 2010/063186 A1 (ONYENEMEZU CLEMENT N [US]) 11 mars 2010 (2010-03-11) revendications 1-29; exemples 1-5	1-15



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 mai 2018

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/06/2018

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Inzenhofer, Kathrin

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050953

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0551913	A1	21-07-1993	DE	69300771 D1	21-12-1995
			DE	69300771 T2	04-07-1996
			EP	0551913 A1	21-07-1993
			JP	3049140 B2	05-06-2000
			JP	H05194904 A	03-08-1993
			US	5324764 A	28-06-1994

US 2010063186	A1	11-03-2010	AU	2009292087 A1	18-03-2010
			CN	102076794 A	25-05-2011
			EP	2334741 A1	22-06-2011
			JP	5738764 B2	24-06-2015
			JP	2012502165 A	26-01-2012
			US	2010063186 A1	11-03-2010
			WO	2010030451 A1	18-03-2010
