

(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
26 octobre 2012 (26.10.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/143790 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C09D 7/00 (2006.01) **C11D 7/24** (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01) **C09J 11/06** (2006.01)
C09J 11/00 (2006.01) **C11D 7/50** (2006.01)
C11D 7/26 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/IB2012/000783

(22) Date de dépôt international :

20 avril 2012 (20.04.2012)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR1153509 22 avril 2011 (22.04.2011) FR

(71) **Déposant** (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-DIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA** [BR/BR]; Av. Maria Coelho Aguiar, 215, Bloco B - 1° andar, Part 1 - Jardim Sao Luiz, Sao Paulo (BR).

(72) **Inventeurs; et**

(75) **Inventeurs/Déposants** (pour US seulement) : **BONIFACIO, Daniela** [BR/BR]; R. Marte, 682, Jardim Do Sol, CEP-13085-220 - Paulínia (SP) (BR). **NASCIMENTO, Ronaldo do** [BR/BR]; Rua Macedo Soares, 3156, CEP-13083-130 Campinas (SP) (BR). **SILVA, Suelbi** [BR/BR];

Nicolau Gujev Street, 302, CEP-13254-000 Itatiba (SP) (BR).

(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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) **Title** : SOLVENT SYSTEM FOR PAINTS, VARNISHES, INKS OR ADHESIVES COMPRISING A MIXTURE OF A CYCLOHEXANE COMPOUND AND OXYGEN-CONTAINING SOLVENTS

(54) **Titre** : SYSTEME SOLVANT POUR PEINTURES, VERNIS, ENCREs OU ADHESIFS COMPORTANT UN MELANGE D'UN COMPOSE CYCLOHEXANE ET DE SOLVANTS OXYGENES

(57) **Abstract** : The present invention relates, in a general manner, to a mixture of a cyclohexane compound and one or more oxygen-containing solvents in order to constitute a solvent system of paints, varnishes or inks, which has advantages with respect to environmental protection, safety and health compared to some aromatic, acyclic or aliphatic solvents used in these markets.

(57) **Abrégé** : La présente invention concerne de manière générale un mélange d'un composé cyclohexane et un ou plusieurs solvants oxygénés pour constituer un système solvant de peintures, vernis ou encres, qui présente des avantages au regard de la protection de l'environnement, de la sécurité et de la santé comparé à quelques solvants aromatiques acycliques ou aliphatiques utilisés dans ces marchés.



WO 2012/143790 A1

**SYSTEME SOLVANT POUR PEINTURES, VERNIS, ENCREs OU ADHÉSIFS
COMPORTANT UN MÉLANGE D'UN COMPOSÉ CYCLOHEXANE ET DE
SOLVANTS OXYGÉNÉS**

La présente invention concerne de manière générale un mélange d'un composé cyclohexane et un ou plusieurs solvants oxygénés pour constituer un système solvant de peintures, vernis ou encres, qui présente des avantages au regard de la protection de l'environnement, de la sécurité et de la santé comparé à solvants aromatiques acycliques ou aliphatiques que ces marchés utilisent.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

La plupart des peintures ou vernis ont des formulations très complexes, qui sont préparées sous forme de solutions colloïdales ou par dispersion d'agents solvants, notamment des polymères dans le solvant. Après que la formulation ait été appliquée au substrat, le solvant doit être retiré par évaporation afin qu'un film solide et résistant soit formé.

La qualité des films dépend en outre de l'uniformité d'évaporation du solvant, c'est à dire que le film formé doit être homogène, lisse et brillant.

Les critères de sélection du solvant sont principalement basés sur la viscosité, la solubilité, la toxicité, le point-éclair et le coût. Tous ces points doivent se combiner afin d'obtenir les meilleurs performances, telle qu'une évaporation uniforme.

La sélection du solvant ou d'un système solvant approprié qui permette de rendre un polymère soluble repose sur une méthode pour quantifier type et intensité des interactions moléculaires mises en jeu. Cette méthode utilisée pour la quantification des interactions moléculaires est le paramètre de solubilité, obtenu par le concept de densité d'énergie de cohésion.

Comme le sait l'homme du métier, les paramètres d'énergie de cohésion les plus couramment employés visant des caractérisations sont ceux développés par Hansen – comme, par exemple, dans « Hansen Solubility Parameters : a user's handbook », Second Edition 2007, par Charles Hansen, Boca Raton, Flab: CRC Press. Lesdits paramètres de solubilité de Hansen (HSP) peuvent expliquer pourquoi un solvant peut dissoudre un vernis à ongles, une résine collante d'épingle, ou une colle de caoutchouc : l'HSP du solvant et celui du matériel à dissoudre sont proches, dans le cas contraire, par exemple le cas de l'eau en relation aux matériaux cités, ce solvant serait inadéquat. Il y a trois nombres qui, ensemble, sont appelés HSP. La manière dont un solvant réagit par rapport à de nombreuses autres substances est parfaitement définie si leur HSP est connu ou peut être évalué :

- δ_d énergie de dispersion des liaisons intra-moléculaires ;
- δ_p énergie dipolaire inter-moléculaire;
- δ_h énergie des liaisons hydrogène entre molécules.

Les solvants aromatiques, tels que benzène, toluène, xylène et solvesso, et les solvants aliphatiques acycliques, tels que les n-heptane et n-hexane sont largement utilisés comme diluants ou solvants dans une large gamme d'industries telles que peintures et revêtements, résines, encres, adhésifs ou nettoyeurs industriels. En termes de propriétés physiques, les HSP des aromatiques et aliphatiques comportent un avantage certain, étant donné que même si leurs molécules ne sont composées que de carbone et d'hydrogène, elles jouissent des polarités et liaisons hydrogène, autorisant leur application avec différents polymères.

Une autre importante application de ces solvants est le domaine des encres, un marché en expansion.

Les solvants sont encore employés en grandes quantités en impression, lithographie, flexographie, gravure, peinture sur soie et offset. Ils permettent de dissoudre les résines qui entrent dans la préparation de l'encre, permettent l'humidification et la dispersion des pigments et l'évaporation des systèmes solvants, ce qui est le principal processus de séchage en flexographie, gravure et lithographie.

Si l'on compare le solvant aux autres constituants de la formulation, tels pigments, résines synthétiques, additifs, excipients, ce sont les solvants organiques qui entrent en volumes plus élevés et généralement avec les plus faibles coûts.

En outre, la formulation des encres flexographiques et de gravure utilisées en impression pour le packaging alimentaire nécessite un choix rigoureux de solvants de manière à éviter des problèmes d'odeur et de traces résiduelles de solvant sur les matériaux imprimés. De fait, les propriétés des solvants et l'efficacité du séchage sont également importantes.

L'absorption du solvant ou du système solvant dans les pores du papier ou du film est normale pour n'importe quel processus d'impression, mais la réelle contribution au séchage dépend du substrat et du processus d'impression. Par exemple, la combinaison absorption/oxydation est essentielle au rapide séchage en impression lithographique sur papier couché.

La tendance de ce marché est à l'élimination complète des solvants aromatiques ou aliphatiques acycliques, en raison de leurs dangers sur la santé humaine, de leur nuisance à l'environnement et de la croissance exponentielle des règlements de sécurité. Par exemple, l'Union Européenne a récemment introduit une quantité de nouvelles directives et propositions qui ont un impact important sur l'utilisation du toluène, du xylène et du n-hexane (Directive Européenne 2005/59/EC en vigueur depuis le 15 juin 2007 ; réglementation E-PRTR 166/2006/EC ; les

aromatiques en général sont classés comme type 3 – le plus sévère – en termes de neuro-toxicité des solvants).

Ce scénario conduit à rechercher d'autres solvants spécifiques et systèmes solvants, en particulier du côté des produits biologiques.

L'isopropyl-cyclohexane, ou IPCH, est un hydrocarbure aliphatique cyclique commun, obtenu par l'hydrogénation du cumène, communément employé dans les peintures automobiles.

L'art antérieur décrit l'utilisation de nombreux dérivés de cyclohexane comme solvants dans les revêtements de polyuréthane pour le bois, par exemple JP2003-342524, cas Sanyu Paint K. K., Japon, 2003.

En contrepartie, les solvants oxygénés sont largement utilisés dans les peintures, encres, produits pharmaceutiques, en parfumerie, adhésifs, produits cosmétiques, détergents et dans l'industrie alimentaire. La liste de ces solvants oxygénés compte par exemple alcools, glycol-éthers, acétate de méthyle, acétate d'éthyle, acétate de butyle, cétones, esters et glycol-éther/esters.

En vue de l'art antérieur, il est souhaitable de fournir des systèmes solvants pour peintures, vernis et encres principalement en vue des aspects HSE (Hygiène, Sécurité, Environnement) en comparaison aux aromatiques et aliphatiques acycliques utilisés par ces segments de marchés.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

Afin de surmonter les contraintes HSE, un mélange spécifique de solvants a été développé afin d'être utilisé à la place des aromatiques conventionnels, tels que toluène, xylène et solvesso (AB9) ou encore quelques aliphatiques lourds tels que

le n-hexane et le n-heptane, en conservant des propriétés physico-chimiques comparables, ainsi de la performance de solubilité avec différentes résines.

La présente invention concerne ainsi un système de solvant, notamment pour peinture, vernis, encres ou adhésifs, comprenant au moins un composé cyclohexane et au moins un solvant oxygéné. Ce système de solvant ne comprend préférentiellement pas de solvants aromatiques, tels que toluène, xylène et solvesso (AB9), et/ou de solvants aliphatiques acycliques comprenant au moins 6 atomes de carbone, tels que le n-hexane ou le n-heptane.

La présente invention concerne également l'utilisation d'un mélange comprenant au moins un composé cyclohexane et au moins un solvant oxygéné pour la réalisation d'un système solvant, notamment pour ou dans la fabrication de peintures, vernis, encres ou adhésifs, par exemple en remplacement des solvants aromatiques ou aliphatiques acycliques. L'invention concerne également l'utilisation d'un tel système solvant pour ou dans la fabrication de peintures, vernis, encres ou adhésifs.

L'invention a aussi pour objet des peintures, vernis, encres ou adhésifs comprenant un système solvant tel que défini précédemment et des additifs. Ces additifs sont ceux classiquement utilisés dans le domaine des produits en question, par exemple les peintures, vernis, encres ou adhésifs. Un tel produit ne comprend préférentiellement pas de solvants aromatiques, tels que toluène, xylène et solvesso (AB9), et/ou de solvants aliphatiques acycliques comprenant au moins 6 atomes de carbone, tels que le n-hexane ou le n-heptane.

On entend par composé cyclohexane le cyclohexane ou ses dérivés comportant notamment des groupements alkyles. Ce ou ces groupements alkyles peuvent comprendre de 1 à 5 atomes de carbone comme par exemple le propyle ou l'isopropyle.

On préfère notamment comme composé cyclohexane l'isopropylcyclohexane (CAS:696-29-7), ou IPCH.

On entend par solvant oxygéné un solvant comprenant au moins un atome d'oxygène, tel que par exemple les alcools, les cétones, les acides carboxyliques, les esters et les éthers. On préfère notamment les esters comprenant de 2 à 7 atomes de carbone (C_2-C_7) plus particulièrement acétate d'éthyle et/ou l'acétate de butyle ou les alcools comprenant de 2 à 10 atomes de carbone (C_2-C_{10}).

On préfère notamment un système comprenant de l'IPCH et un acétate d'alkyle ; plus préférentiellement un système comprenant un mélange d'IPCH et d'acétate de butyle et/ou d'acétate d'éthyle.

Sous une forme particulière de l'invention, le système contient de 5 à 65 % en poids d'un composé cyclohexane et le restant contient au moins un solvant oxygéné. Plus particulièrement, le mélange comporte de 5 à 65 % en poids d'IPCH, de 2 à 40% en poids d'acétate de butyle et de 5 à 70 % en poids d'acétate d'éthyle ; le pourcentage en poids est exprimé au regard du système.

Le mélange, selon le présente invention, est approprié à une utilisation comme système solvant pour des peintures, vernis ou encres avec l'avantage de respecter les aspects hygiène, sécurité, environnement, ce que n'est pas offert pas les solvants aromatiques ou acycliques aliphatiques couramment utilisés par ces marchés.

La présente invention fait aussi référence à l'utilisation d'un tel mélange comme système solvant de peintures, vernis, encres et adhésifs, plus particulièrement vernis nitro-cellulosique, adhésifs polychloroprènes, résines alquidiques et systèmes de peintures isocyanates, ainsi que produits composés de ceux-ci. Le

mélange, selon l'invention peut être employé seul comme solvant ou avec d'autres systèmes solvants, mélanges ou additifs connus dans ce domaine.

Un langage spécifique est utilisé dans la description de manière à faciliter la compréhension du principe de l'invention. Il doit néanmoins être compris qu'aucune limitation de la portée de l'invention n'est envisagée par l'utilisation de ce langage spécifique. Des modifications, améliorations et perfectionnements peuvent notamment être envisagés par une personne au fait du domaine technique concerné sur la base de ses propres connaissances générales.

Le terme et/ou inclut les significations et, ou, ainsi que toutes les autres combinaisons possibles des éléments connectés à ce terme.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

PARTIE EXPERIMENTALE

Exemple 1: préparation des mélanges

Des mélanges alternatifs au toluène ont été étudiés selon leurs critères de solubilité en différentes résines comme indiqué dans le Tableau 1 ci-dessous :

Tableau 1

Solvants	Origine	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4
Toluène	100				
Cyclohexane					
Acétate d'éthyle		56	54,5	53,5	68
Acétate de butyle		39	35,5	26,5	2
IPCH		5	10	20	30
TOTAL	100	100	100	100	100

Des mélanges alternatifs au xylène ont été étudiés selon leurs critères de solubilité en différentes résines comme indiqué dans le Tableau 2 ci-dessous :

Tableau 2

Solvants	Origine	Mélange 5	Mélange 6	Mélange 7	Mélange 8
Xylène	100				
Cyclohexane					
Acétate d'éthyle		5	11	22	30
Acétate de butyle		36	28	15	5
IPCH		59	61	63	65
TOTAL	100	100	100	100	100

Dans ces tableaux les pourcentages sont exprimés en poids.

Exemple 2 : critères de solubilité

Les critères de solubilité des mélanges ci-dessus ont été évalués sur les principales résines appliquées aux encres, peintures et vernis, les résultats étant énoncés dans les Tableaux 3 et 4 ci-après :

Tableau 3

Critère de solubilité	Origine	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4
δD	18,00	15,81	15,82	15,84	15,86
δP	1,40	4,54	4,45	4,32	4,43
δH	2,00	6,49	6,16	5,52	5,02
δG	18,16	17,68	17,55	17,32	17,22

Tableau 4

Critère de solubilité	Origine	Mélange 5	Mélange 6	Mélange 7	Mélange 8
δD	17,80	15,92	15,92	15,93	15,93
δP	1,00	3,07	3,14	3,30	3,40
δH	3,10	2,63	2,56	2,53	2,48
δG	18,10	16,42	16,43	16,46	16,48

Les résultats ci-avant montrent performances de solubilité comparables, indiquant que les mélanges de l'invention conviennent à la substitution des solvants aromatiques.

Exemple 3: critères d'évaporation

Les profils d'évaporation des mélanges 1 à 8 précédents de principales résines appliquées aux encres, peintures et vernis ont été étudiés, les résultats sont énumérés dans les tableaux ci-après.

Les tests ont été réalisés dans les conditions suivantes :

Volume : 25g/m²

Température : 25°C

Humidité relative de l'air : 90%

Vitesse de l'air : 0,0667

Type de substrat : métallique

Tableau 5 - ½ nitro-cellulose

Masse évaporée	Origine	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4
Initial	1,36	0,89	0,90	0,93	0,93
50%	1,35	0,92	0,94	1,00	1,03
90%	1,35	0,97	1,00	1,15	1,27

Tableau 6 - ½ nitro-cellulose

Masse évaporée	Origine	Mélange 5	Mélange 6	Mélange 7	Mélange 8
Initial	1,35	1,12	1,12	1,11	1,10
50%	1,35	1,20	1,22	1,24	1,26
90%	1,35	1,26	1,27	1,27	1,27

Tableau 7 - ¼ nitro-cellulose

Masse évaporée	Origine	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4
Initial	1,56	1,11	1,14	1,18	1,20
50%	1,56	1,14	1,18	1,28	1,35
90%	1,56	1,21	1,26	1,50	1,69

Tableau 8 – ¼ nitro-cellulose

Masse évaporée	Origine	Mélange 5	Mélange 6	Mélange 7	Mélange 8
Initial	1,43	1,47	1,47	1,46	1,45
50%	1,43	1,59	1,62	1,66	1,68
90%	1,43	1,69	1,69	1,69	1,69

Tableau 9 – huile de soja alkyl chaîne courte – 60% xylène

Masse évaporée	Origine	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4
Initial	0,38	0,24	0,25	0,29	0,26
50%	0,38	0,25	0,26	0,28	0,30
90%	0,38	0,27	0,28	0,34	0,39

Tableau 10 – huile de soja alkyl chaîne courte – 60% xylène

Masse évaporée	Origine	Mélange 5	Mélange 6	Mélange 7	Mélange 8
Initial	0,38	0,33	0,33	0,33	0,33
50%	0,37	0,36	0,37	0,36	0,38
90%	0,37	0,39	0,39	0,39	0,39

Tableau 11 – acide maléique - 60% xylène

Masse évaporée	Origine	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4
Initial	0,76	0,29	0,29	0,30	0,31
50%	0,75	0,32	0,32	0,36	0,42
90%	0,75	0,35	0,36	0,56	0,78

Tableau 12 – acide maléique - 60% xylène

Masse évaporée	Origine	Mélange 5	Mélange 6	Mélange 7	Mélange 8
Initial	0,70	0,53	0,53	0,52	0,52
50%	0,70	0,64	0,67	0,71	0,74
90%	0,70	0,75	0,75	0,75	0,75

Tableau 13 – polyester

Masse évaporée	Origine	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4
Initial	0,77	0,22	0,25	0,32	0,37
50%	0,77	0,23	0,28	0,42	0,55
90%	0,77	0,28	0,36	0,71	0,94

Tableau 14 – polyester

Masse évaporée	Origine	Mélange 5	Mélange 6	Mélange 7	Mélange 8
Initial	0,68	0,66	0,53	0,67	0,67
50%	0,68	0,81	0,67	0,90	0,93
90%	0,68	0,94	0,75	0,94	0,94

Tableau 15 – hydroxyl-polyol

Masse évaporée	Origine	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4
Initial	1,42	0,94	0,97	1,02	1,05
50%	1,41	0,95	1,00	1,11	1,20
90%	1,41	1,00	1,07	1,33	1,50

Tableau 16 – hydroxyl-polyol

Masse évaporée	Origine	Mélange 5	Mélange 6	Mélange 7	Mélange 8
Initial	1,37	1,30	1,30	1,29	1,29
50%	1,37	1,41	1,44	1,47	1,49
90%	1,37	1,50	1,50	1,50	1,50

Tableau 17 – tolonate HDB 75 MX

Masse évaporée	Origine	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4
Initial	0,88	0,52	0,54	0,58	0,61
50%	0,88	0,53	0,57	0,65	0,71
90%	0,88	0,57	0,62	0,81	0,95

Tableau 18 – tolonate HDB 75 MX

Masse évaporée	Origine	Mélange 5	Mélange 6	Mélange 7	Mélange 8
Initial	0,85	0,79	0,79	0,79	0,79
50%	0,85	0,87	0,89	0,92	0,94
90%	0,85	0,95	0,95	0,95	0,95

Les tests précédents ont été réalisés avec les conditions suivantes, concernant temps et contenu d'eau :

	Origine	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4
Durée évaporation	58''	58''	58''	58''	58''
% eau		1,00	0,74	0,22	0,08
	Origine	Mélange 5	Mélange 6	Mélange 7	Mélange 8
Durée évaporation	118''	118''	118''	118''	118''
% eau		0,08	0,08	0,08	0,08

Les résultats qui précèdent montrent des performances d'évaporation comparables, indiquant que les mélanges de l'invention peuvent substituer les solvants aromatiques.

Exemple 4 : tests expérimentaux

Des formulations typiques de systèmes de solvants utilisées dans le domaine des peintures, vernis, encres et adhésifs ont été sélectionnées, en s'attachant à substituer les solvants dangereux, tels les aromatiques et aliphatiques acycliques. Plus spécifiquement, les tests ont été effectués en remplaçant toluène, xylène, solvesso (AB9) et n-hexane par un mélange objet de cette invention.

Les tests ont été réalisés en laboratoire, leurs méthodologies et les résultats obtenus sont décrits comme suit :

Préparation de la peinture

Des vernis formés de différentes résines ont été préparés par mélange de la résine et du système solvant avec un agitateur.

Afin d'analyser les résultats des différentes formules de revêtements, un apprêt a été appliqué sur les substrats (métal et bois), exempt de poussières ou graisses,

afin d'éliminer les imperfections de surface. Les substrats ont ensuite été sablés 24 heures après, en formant des empreintes les plus régulières possibles. Peinture et vernis ont été immédiatement et successivement appliqués, le vernis ayant été appliqué 30 minutes après application de la peinture. Ces couches ont été appliquées dans une chambre de peinture à atmosphère contrôlée.

Procédure de tests

a) Viscosité : c'est un paramètre important d'application et de stockage du produit. Un système de viscosité faible ou élevée entraîne un certain nombre de problèmes, tels que coulures et non-uniformité de tons. En outre, une viscosité trop élevée conduit à l'aspect dit de "peau d'orange", granuleux. La viscosité est mesurée immédiatement après la préparation du vernis.

b) Durée de séchage du film sur le substrat : il s'agit d'évaluer le processus de séchage, dont les résultats sont présentés en fonction du temps, soit :

- Sec et sans poussière : lorsque la surface ne retient plus la poussière.
- Sec au toucher : non-adhérence au toucher.
- Sec à la manipulation : pas de déformation de la surface au toucher.

Après séchage total (7 jours), les caractéristiques du vernis appliqué sur le bois ont été mesurées selon la procédure de tests suivante :

c) Mesures de brillance : mesure définie en rapport à une surface théorique brillante, pouvant être considérée comme un miroir parfait, sur une base arbitraire de 100. Le test de brillance est effectué aux angles de 20°, 60° et 85°.

d) Résistance mécanique et chimique : ce test est défini comme le nombre de cycles auquel la surface résiste à un mouvement de compression par un matériau de polissage. Le test de résistance chimique est réalisé par exposition au solvant méthyl-ethyl kétone (MEK) puis mesure de l'usure.

f) Adhérence des sectionnements : vérifie l'adhérence entre le support et le film. Le test est réalisé au moyen d'un appareil muni de différentes lames intercalées disposées sur des câbles parallèles. Après séchage complet des surfaces, il est procédé à une série de coupes à un angle de 90°, qui forment une grille. Une bande adhésive est ensuite appliquée sur les surfaces rainurées, puis promptement arrachée afin de vérifier si les quadrilatères sont décollés.

g) Dureté du film : cette technique met en jeu des crayons à mine graphite assemblés de 8B à 10H, c'est à dire de dureté la plus faible à la plus élevée.

Résultats des tests

Marché	Finition automobile		Enduit bois		Industrie	
Classe solvant	Formulation initiale	Proposition	Formulation initiale	Proposition	Formulation initiale	Proposition
Acétate d'éthyle	11%	11%	12%	12%	-	-
Acétate de butyle	20%	20%	-	-	8%	8%
Acétate d'éthylène-glycol	5%	5%	-	-	5%	5%
Méthyl-isobutyl kétone	-	-	7%	7%	-	-
Ethanol	-	-	11%	11%	13%	13%
Butyl-glycol	-	-	4%	4%	-	-
Toluène	16%	-	21%	-	29%	-
Mélange 1	-	16%	-	21%	-	29%
Xylène	13%	-	16%	-	10%	-
Mélange 5	-	13%	-	16%	-	16%
Total solvants	65%	65%	70%	70%	65%	65%
Résine nitro-cellulose	-	-	30%	30%	-	-
PU (polyol + isocyanate)	35%	35%	-	-	35%	35%
Alquidique	-	-	-	-	-	-
Total solides	35%	35%	30%	30%	35%	35%
TOTAL	100%	100%	100%	100%	100%	100%
	MESURE RESULTATS		MESURE RESULTATS		MESURE RESULTATS	
Viscosité (cps)	9,00	10,00	397,00	380,00	10,00	10,00
Durée séchage						
Sec aux poussières	0,22	0,22	0,10	0,08	0,33	0,35
Sec au toucher	4,00	3,92	0,27	0,28	Non séché au four	
Sec à la manipulation	>8,00	>8,00	0,53	0,52	Non séché au four	
Adhérence		Similaire	N/A	N/A		Similaire
Brillance	N/A	N/A	Visible	Mat	N/A	N/A

Sur la base des résultats obtenus lors des tests de séchage, brillance, résistance chimique et mécanique, adhésion au découpage par quadrilatère et dureté, on conclut que les performances des produits proposés comportent des similitudes avec les formulations originales. Cela signifie qu'il est acceptable, et avec de bons résultats, de remplacer les aromatiques tels que toluène, xylène et solvesso, ainsi que quelques aliphatiques lourds tels que le n-hexane et le n-heptane par les mélanges objets de la présente invention.

L'on souligne que ces options sont directement liées à la toxicologie du produit et qu'un remplacement conduit à une formulation moins nocive du système solvant, un facteur de prime importance tant pour l'industrie que pour l'environnement.

REVENDEICATIONS

1. Système de solvant comprenant au moins un composé cyclohexane et au moins un solvant oxygéné.
2. Système selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé cyclohexane est un cyclohexane comprenant au moins un groupement alkyle comprenant de 1 à 5 atomes de carbone.
3. Système selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé cyclohexane est l'isopropylcyclohexane.
4. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le solvant oxygéné est choisi parmi les alcools, les cétones, les acides carboxyliques, les esters et les éthers.
5. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le solvant oxygéné est choise parmi les esters comprenant de 2 à 7 atomes de carbone et les alcools comprenant de 2 à 10 atomes de carbone.
6. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le système comprend de l'isopropylcyclohexane et un acétate d'alkyle.
7. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le système comprend de l'isopropylcyclohexane et de l'acétate de butyle et/ou de l'acétate d'éthyle.
8. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit système comprend de 5 à 65 % en poids d'un composé cyclohexane et le restant contient au moins un solvant oxygéné.

9. Système selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit système comprend de 5 à 65 % en poids d'IPCH, de 2 à 40% en poids d'acétate de butyle et de 5 à 70 % en poids d'acétate d'éthyle.
10. Utilisation d'un mélange comprenant au moins un composé cyclohexane et au moins un solvant oxygéné pour la réalisation d'un système solvant.
11. Utilisation d'un système solvant selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour ou dans la fabrication de peintures, vernis, encres ou adhésifs.
12. Peintures, vernis, encres ou adhésifs comprenant un système solvant tel que défini dans les revendications précédentes, et des additifs.
13. Peintures, vernis, encres ou adhésifs selon la revendication 12, ne comprenant pas de solvants aromatiques et/ou de solvants aliphatiques acycliques comprenant au moins 6 atomes de carbone.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2012/000783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09D7/00 C09D11/02 C09J11/00 C11D7/26 C11D7/24
C09J11/06 C11D7/50

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 C09J C11D

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.
X	EP 2 036 959 A1 (TOYO INK MFG CO [JP]) 18 March 2009 (2009-03-18) paragraphs [0070] - [0085]; examples 1-4 claims 1, 2, 13-15 -----	1-13
X	CN 1 448 451 A (SAMARI PAINT CO LTD [JP]) 15 October 2003 (2003-10-15) examples 1-4 tables 1-8 claims 1-4 & DATABASE WPI Week 200425 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-260632 & JP 2003 342524 A (SANYU PAINT CO LTD) 3 December 2003 (2003-12-03) abstract ----- -/--	1-13

☒ 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

17 July 2012

Date of mailing of the international search report

25/07/2012

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

Mayer, Anne

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2012/000783

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006 052341 A (SUMITOMO RUBBER IND) 23 February 2006 (2006-02-23) paragraphs [0006], [00-8], [0023] - [0026] claims 1-4 & DATABASE WPI Week 200618 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-169236 & JP 2006 052341 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD) 23 February 2006 (2006-02-23) abstract	1-13
X	----- JP 2009 286974 A (SAKATA INKS) 10 December 2009 (2009-12-10) paragraphs [0019], [0032], [0046] - [0050] claims 1-4 & DATABASE WPI Week 201001 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-S08156 & JP 2009 286974 A (SAKATA INKS CO LTD) 10 December 2009 (2009-12-10) abstract	1,2,4,5, 8,10-13
X	----- WO 01/30957 A1 (CPS CHEMICAL PRODUCTS AND SERV [DK]; HANSEN CHARLES M [DK]; SMEDEGAARD) 3 May 2001 (2001-05-03) example 4 claims 1, 2, 4-8	1,4,5,8, 10
X	----- RU 2 058 355 C1 (AKTSIONERNOE OBSHCHESTVO ZAKRY [RU]) 20 April 1996 (1996-04-20) abstract & DATABASE WPI Week 199703 Thomson Scientific, London, GB; AN 1997-032598 & RU 2 058 355 C1 (VIKO-AR STOCK CO) 20 April 1996 (1996-04-20) abstract -----	1,4,5,8, 10-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2012/000783

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 2036959	A1	18-03-2009	CN	101466803 A		24-06-2009
			EP	2036959 A1		18-03-2009
			US	2009197093 A1		06-08-2009
			WO	2007145214 A1		21-12-2007

CN 1448451	A	15-10-2003	CN	1448451 A		15-10-2003
			JP	3812833 B2		23-08-2006
			JP	2003342524 A		03-12-2003

JP 2006052341	A	23-02-2006	JP	4015650 B2		28-11-2007
			JP	2006052341 A		23-02-2006

JP 2009286974	A	10-12-2009	NONE			

WO 0130957	A1	03-05-2001	AU	1018401 A		08-05-2001
			WO	0130957 A1		03-05-2001

RU 2058355	C1	20-04-1996	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2012/000783

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C09D7/00 C09D11/02 C09J11/00 C11D7/26 C11D7/24
C09J11/06 C11D7/50

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 C09J C11D

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
X	EP 2 036 959 A1 (TOYO INK MFG CO [JP]) 18 mars 2009 (2009-03-18) alinéas [0070] - [0085]; exemples 1-4 revendications 1, 2, 13-15 -----	1-13
X	CN 1 448 451 A (SAMARI PAINT CO LTD [JP]) 15 octobre 2003 (2003-10-15) exemples 1-4 tableaux 1-8 revendications 1-4 & DATABASE WPI Week 200425 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-260632 & JP 2003 342524 A (SANYU PAINT CO LTD) 3 décembre 2003 (2003-12-03) abrégé ----- -/--	1-13

☒ 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

17 juillet 2012

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/07/2012

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

Mayer, Anne

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2012/000783

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP 2006 052341 A (SUMITOMO RUBBER IND) 23 février 2006 (2006-02-23) alinéas [0006], [00-8], [0023] - [0026] revendications 1-4 & DATABASE WPI Week 200618 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-169236 & JP 2006 052341 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD) 23 février 2006 (2006-02-23) abrégé	1-13
X	----- JP 2009 286974 A (SAKATA INKS) 10 décembre 2009 (2009-12-10) alinéas [0019], [0032], [0046] - [0050] revendications 1-4 & DATABASE WPI Week 201001 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-S08156 & JP 2009 286974 A (SAKATA INKS CO LTD) 10 décembre 2009 (2009-12-10) abrégé	1,2,4,5, 8,10-13
X	----- WO 01/30957 A1 (CPS CHEMICAL PRODUCTS AND SERV [DK]; HANSEN CHARLES M [DK]; SMEDEGAARD) 3 mai 2001 (2001-05-03) exemple 4 revendications 1, 2, 4-8	1,4,5,8, 10
X	----- RU 2 058 355 C1 (AKTSIONERNOE OBSHCHESTVO ZAKRY [RU]) 20 avril 1996 (1996-04-20) abrégé & DATABASE WPI Week 199703 Thomson Scientific, London, GB; AN 1997-032598 & RU 2 058 355 C1 (VIKO-AR STOCK CO) 20 avril 1996 (1996-04-20) abrégé -----	1,4,5,8, 10-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2012/000783

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2036959	A1	18-03-2009	CN 101466803 A	24-06-2009
			EP 2036959 A1	18-03-2009
			US 2009197093 A1	06-08-2009
			WO 2007145214 A1	21-12-2007

CN 1448451	A	15-10-2003	CN 1448451 A	15-10-2003
			JP 3812833 B2	23-08-2006
			JP 2003342524 A	03-12-2003

JP 2006052341	A	23-02-2006	JP 4015650 B2	28-11-2007
			JP 2006052341 A	23-02-2006

JP 2009286974	A	10-12-2009	AUCUN	

WO 0130957	A1	03-05-2001	AU 1018401 A	08-05-2001
			WO 0130957 A1	03-05-2001

RU 2058355	C1	20-04-1996	AUCUN	
