

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ **MATERIAUX POLYMERIQUES COEUR-ENVELOPPE.**

②② **Date de dépôt** : 11.03.14.

③③ **Priorité** : 14.03.13 US 61782959.

⑥③ **Références à d'autres documents nationaux
apparentés** :

○ **Demande(s) d'extension** :

⑦① **Demandeur(s)** : CABOT CORPORATION SN — US.

④③ **Date de mise à la disposition du public
de la demande** : 19.09.14 Bulletin 14/38.

④⑤ **Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention** : 22.06.18 Bulletin 18/25.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de
recherche** :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② **Inventeur(s)** : XU JINQI et PALUMBO PAUL S..

⑦③ **Titulaire(s)** : CABOT CORPORATION SN.

⑦④ **Mandataire(s)** : CABINET WEINSTEIN Société
civile.



DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne des matériaux particulaires ayant une structure cœur ou noyau-enveloppe. La présente invention concerne en outre des dispersions aqueuses et des compositions d'encre pour jet d'encre comprenant de tels matériaux, et des procédés pour fabriquer des matériaux particuliers, des dispersions, et des compositions d'encre.

CONTEXTE

Les compositions d'encre contiennent généralement des colorants hydrosolubles ou des pigments insolubles dans l'eau. Bien que certaines encres à base de colorant soient adaptées pour leurs utilisations prévues, les colorants présentent plusieurs inconvénients lorsqu'ils sont utilisés dans des compositions d'encre pour jet d'encre. Par exemple, les colorants hydrosolubles peuvent se dissoudre et diffuser lorsqu'ils sont exposés à l'humidité ou l'eau. Les images de colorants peuvent en outre baver ou déteindre au contact avec des marqueurs à stylo feutre ou en étant frottées ou touchées par des doigts. Les colorants peuvent également présenter une faible stabilité à la lumière lorsqu'ils sont exposés à la lumière visible, la lumière ultraviolette, ou la lumière du soleil.

Les pigments peuvent également être utilisés en tant que colorants dans des compositions d'encre pour surmonter certains inconvénients des colorants. Cependant, les pigments peuvent ne pas adhérer suffisamment à des substrats et peuvent également être déficients en termes de durabilité, par exemple, comme indiqué par une traînée dans un test de bavure par surlignage. En conséquence, il persiste un besoin de développer des compositions d'encre comprenant de tels colorants.

RÉSUMÉ

Un mode de réalisation concerne un matériau noyau-enveloppe particulière, comprenant,

- 5 un noyau comprenant un polyuréthane ; et
une enveloppe comprenant un polyacrylate,
dans lequel l'enveloppe recouvre le noyau.

De préférence, le rapport en poids noyau:enveloppe est dans la plage de 4:1 à 1:1.

- 10 De préférence, le noyau a une Tg (température de transition vitreuse) inférieure ou égal à 50 °C.

Avantageusement, le noyau a une Tg inférieure ou égal à 40 °C.

- 15 Avantageusement, le noyau a une Tg inférieure ou égal à 30 °C.

Avantageusement, le noyau a une Tg inférieure ou égal à 20 °C.

Avantageusement, l'enveloppe a une Tg d'au moins 20 °C.

- 20 Avantageusement, l'enveloppe a une Tg d'au moins 25 °C.

Avantageusement, l'enveloppe a une Tg d'au moins 30 °C.

- 25 Dans un aspect de l'invention, la Tg de l'enveloppe est supérieure à la Tg du noyau.

Avantageusement, une Tg de l'enveloppe est supérieure d'au moins 10 °C à la Tg du noyau.

Avantageusement, la Tg de l'enveloppe est d'au moins 30 °C et la Tg du noyau est inférieure à 30 °C.

- 30 Avantageusement, la Tg de l'enveloppe est d'au moins 25 °C et la Tg du noyau est inférieure à 25 °C.

Dans un aspect de l'invention, le noyau comprend un polyuréthane réticulé.

Dans un autre aspect de l'invention, le noyau comprend un polyuréthane linéaire.

5 Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, le noyau comprend un polyuréthane ramifié.

Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, le noyau comprend un polyuréthane greffé.

10 Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, l'enveloppe comprend un polyacrylate réticulé.

Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, l'enveloppe comprend un polyacrylate linéaire.

Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, l'enveloppe comprend un polyacrylate ramifié.

15 Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, l'enveloppe comprend un polyacrylate greffé.

Avantageusement, le noyau est lié de façon covalente à l'enveloppe.

20 Avantageusement, le noyau est lié de façon covalente à l'enveloppe via un lieu choisi parmi des lieux uréthane, urée, ester, et amide.

Avantageusement, le matériau noyau-enveloppe comprend le produit de réaction d'un polyuréthane à terminaison vinyle et de monomères à insaturation éthylénique.

25 Un autre mode de réalisation concerne un matériau noyau-enveloppe particulière comprenant le produit de réaction d'un polyuréthane à terminaison vinyle et de monomères à insaturation éthylénique.

30 Dans un aspect de l'invention, le vinyle termine le polyuréthane via un lieu choisi parmi des lieux uréthane, urée, ester, amide, et -C-N-.

Dans un autre aspect de l'invention, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un

prépolymère de polyuréthane à terminaison NCO et de monomères à insaturation éthylénique contenant hydroxyle, et le vinyle termine le polyuréthane via un lieu uréthane.

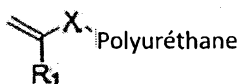
5 Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison NCO et de monomères à insaturation éthylénique contenant amino, et le vinyle termine le polyuréthane via un lieu urée.

10 Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison hydroxyle et de monomères à insaturation éthylénique contenant un acide, et le vinyle termine le polyuréthane via un lieu ester.

15 Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison amino et de monomères à insaturation éthylénique contenant un acide, et le vinyle termine le polyuréthane via un lieu amide.

20 Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison amino et de monomères à insaturation éthylénique contenant 25 époxy, et le vinyle termine le polyuréthane via un lieu - C-N-.

Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, le polyuréthane à terminaison vinyle a la formule :



30 dans laquelle R_1 est choisi parmi de l'hydrogène, des alkyles et des aryles, et X comprend un lieu choisi parmi des lieux uréthane, urée, ester et amide.

Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison NCO et de monomères à insaturation éthylénique contenant hydroxyle, et X comprend un lieu uréthane.

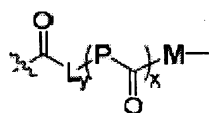
Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison NCO et de monomères à insaturation éthylénique contenant amino, et X comprend un lieu urée.

Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison hydroxyle et de monomères à insaturation éthylénique contenant un acide, et X comprend un lieu ester.

Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison amino et de monomères à insaturation éthylénique contenant un acide, et X comprend un lieu amide.

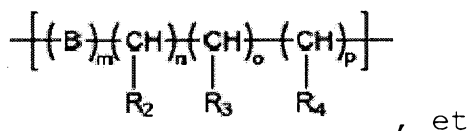
Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison amino et de monomères à insaturation éthylénique contenant époxy, et X comprend un lieu -C-N-.

Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, X a la formule :



dans laquelle M est lié au polyuréthane ;

dans laquelle M et P sont indépendamment choisis parmi NH, O, et CH₂ ; x et y sont indépendamment choisis parmi 0 ou 1 ; et L a la formule :



dans laquelle R_2 , R_3 , et R_4 sont indépendamment choisis parmi de l'hydrogène, des alkyles, des aryles, et hydroxyle ; B est choisi parmi NH et O ; et m, n, o, p, y sont indépendamment choisis parmi 0 à 10.

Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, les monomères à insaturation éthylénique comprennent un mélange de monomères hydrophobes et hydrophiles.

Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, les monomères à insaturation éthylénique sont hydrophiles.

Avantageusement, les monomères à insaturation éthylénique contiennent des groupes acides et des sels de ceux-ci.

Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, les monomères à insaturation éthylénique sont choisis parmi des acryliques et des acrylates.

Avantageusement, les monomères à insaturation éthylénique comprennent au moins un premier monomère choisi parmi des acryliques et des acrylates, et au moins un deuxième monomère choisi parmi des acrylamides, des monomères contenant vinyle, des styrènes, et le butadiène.

Dans un aspect de l'invention, le noyau du matériau comprend un polyuréthane.

Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, l'enveloppe du matériau comprend le produit de réaction de polymérisation des monomères à insaturation éthylénique avec le polyuréthane à terminaison vinyle.

Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, l'enveloppe du matériau comprend un polyacrylate.

Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, le produit de réaction est capable d'auto-assemblage en

solution aqueuse pour former le matériau noyau-enveloppe particulaire.

Un autre mode de réalisation concerne un procédé de fabrication d'un matériau noyau-enveloppe particulaire, 5 comprenant :

la réaction d'un polyuréthane à terminaison vinyle avec des monomères à insaturation éthylénique.

Dans un aspect de l'invention, la réaction est conduite en présence d'un initiateur radicalaire.

10 Dans un autre aspect de l'invention, la réaction est conduite par polymérisation en solution ou polymérisation en émulsion.

Dans un autre aspect supplémentaire de l'invention, la réaction est conduite dans un solvant organique pour former 15 une solution contenant le produit de réaction, et le procédé comprend en outre l'exposition du produit de réaction à une solution aqueuse de manière à causer l'auto-assemblage du matériau noyau-enveloppe.

Un autre mode de réalisation concerne un matériau 20 noyau-enveloppe particulaire ayant la formule :

Polymère A-X-Polymère B

dans laquelle Polymère A comprend un polyuréthane positionné dans le noyau et Polymère B comprend un polyacrylate positionné dans l'enveloppe, et

25 dans laquelle X est choisi parmi des lieurs uréthane, urée, ester, et amide.

Un autre mode de réalisation concerne une composition comprenant au moins un pigment et les matériaux particuliers précédemment décrits.

30 Un autre mode de réalisation concerne une dispersion aqueuse comprenant au moins un pigment et les matériaux particuliers précédemment décrits.

Un autre mode de réalisation concerne une composition d'encre pour jet d'encre comprenant au moins un pigment et le matériau particulaire décrit présentement.

5 DESCRIPTION DÉTAILLÉE

Il est présentement décrit des matériaux particuliers ayant une structure noyau-enveloppe. Un mode de réalisation concerne un matériau noyau-enveloppe particulaire comprenant :

- 10 un noyau comprenant un polyuréthane ; et
- une enveloppe comprenant un polyacrylate,
- dans lequel l'enveloppe recouvre le noyau.

Dans un mode de réalisation, les matériaux particuliers sont fournis dans des dispersions aqueuses et
15 des compositions d'encre pour jet d'encre. Par exemple, des matériaux polymères ayant des propriétés filmogènes ont été ajoutés à une encre contenant un pigment pour des compositions à jet d'encre pour conférer une durabilité au produit imprimé étant donné que le film contribue à
20 l'adhésion des particules de pigment au substrat. Cependant, la capacité à former un film est équilibrée avec une fiabilité d'aptitude au jet d'encre, qui est obtenue en évitant l'adhésion entre les particules et la buse de tête d'impression. Il a été découvert que les particules noyau-
25 enveloppe peuvent atteindre cet équilibre en ce que le noyau peut fonctionner comme un filmogène tandis que l'enveloppe de polyacrylate peut conférer l'aptitude au jet d'encre.

Dans le présent contexte, le terme « polyuréthane »
30 désigne un polymère contenant des fragments organiques assemblés par des lieurs uréthane (par exemple, -NH-C(O)-O-). Le lieur uréthane résulte typiquement d'une réaction de condensation entre des polyisocyanates (par exemple, des diisocyanates) et des polyols (par exemple, des diols et
35 des triols). Le polyuréthane peut comprendre en outre

d'autres types de lieurs, tels que des lieurs urée (par exemple, $-NH-C(O)-NH-$), en plus des lieurs uréthane.

Dans un mode de réalisation, les polyisocyanates comprennent deux groupes isocyanate ou plus liés à des groupes organiques, tels que des groupes organiques choisis
5 parmi des alkylènes en C_1-C_{10} , des cycloalkylènes en C_3-C_{20} , des hétérocycloalkylènes en C_3-C_{20} , des arylènes, des hétéroarylènes, et une combinaison de ceux-ci, dont chacun peut être substitué par des alkyles en C_1-C_{10} ou des aryles.
10 Des exemples de monomères de diisocyanate comprennent les 2,4-diisocyanate de toluène (2,4-TDI), 2,6-diisocyanate de toluène (2,6-TDI), diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), diisocyanate de 4,4'-méthylènediphényle (4,4'-MDI), diisocyanate de 2,4'-méthylènediphényle (2,4'-MDI),
15 diisocyanate de 2,2'-méthylènediphényle (2,2'-MDI), diisocyanate de méthylène-bis(4-cyclohexyle) (HDMI), diisocyanate de m-tétraméthylxylène (m-TMXDI), et diisocyanate d'isophorone (IPDI).

Dans un mode de réalisation, les polyols comprennent
20 deux motifs $-OH$ ou plus, par exemple, des diols et des triols, liés à des groupes organiques, qui peuvent être des petites molécules ou des polymères tels que des polyester-polyols, des polyéther-polyols, et des polycarbonate-polyols. Des exemples de groupes organiques comprennent
25 ceux choisis parmi des alkylènes en C_1-C_{10} , des cycloalkylènes en C_3-C_{20} , des hétérocycloalkylènes en C_3-C_{20} , des arylènes, des hétéroarylènes, des polyéthers (par exemple, des polypropylèneglycols, des poly(oxydes de tétraméthylène), des polycaprolactones), des polyesters
30 (par exemple, un poly(adipate de butylène) et un poly(adipate d'hexaméthylène)), des polycarbonates (par exemple, des polycarbonates préparés à partir de 2-butyl-2-éthylpropyldiol, tels que ceux de la série OXYMER® de produits commercialisés par le Perstorp Group, ou des
35 polycarbonates préparés à partir d'un mélange de 1,5-pentanediol et de 1,6-hexanediol, tels que ceux de la série DURANOL® de produits commercialisés par Asahi Kasei

Chemical Corporation), des polyacétals, des polythioéthers, des polyesteramides, des polyacrylates, des polyoléfines, des polyalkylsiloxanes, et des mélanges de ceux-ci.

Des exemples de polyols comprennent des
5 polypropylèneglycols, des polyéthylène/polypropylène-glycols, des poly(oxyde de tétraméthylèneoxyde)diols, des poly(adipate de butylène)glycols, le poly(adipate d'hexaméthylène)diol, des polycarbonatediols préparés à
10 partir d'alkylènediols en C₁-C₁₀ substitués ou non substitués (par exemple, 1,6-hexanediol, 1,5- pentanediol, 2-butyl-2-éthylpropyldiol), les polycarbonates contenant des groupes hydroxyle comprennent des produits obtenus par réaction de diols (tels que propanediol, butanediol, hexanediol, diéthylèneglycol, triéthylèneglycol, ou
15 tétraéthylèneglycol) avec du phosgène, des diarylcarbonates (tels que le diphénylcarbonate) ou avec des carbonates cycliques (tels que le carbonate d'éthylène ou propylène). Les polycarbonates peuvent également être obtenus par réaction entre un polyesterdiol et le phosgène, des
20 diarylcarbonates, ou des carbonates cycliques.

Dans un mode de réalisation, le polyol est un polyol polymère ayant poids moléculaire moyen en nombre dans la plage de 200 g/mol à 6 000 g/mol, par exemple, de 400 g/mol à 6 000 g/mol, ou de 700 g/mol à 2 000 g/mol. De tels poids
25 moléculaires peuvent être déterminés par une analyse de groupe terminal.

Les polyuréthanes peuvent être préparés par des procédés connus dans l'art, par exemple, des réactions de polycondensation. La préparation met typiquement en œuvre
30 des procédés de synthèse multi-étapes. Par exemple, un prépolymère à terminaison NCO peut être préparé par réaction d'un monomère polyol (par exemple, diol) avec un monomère diisocyanate. La réaction peut se produire en l'absence de solvant ou dans un solvant organique miscible
35 dans l'eau (par exemple, l'acétone ou la N-méthylpyrrolidone) qui ne réagit pas avec l'isocyanate. La

réaction peut être facultativement conduite à une température élevée (par exemple, au moins environ 50 °C) et/ou en présence d'un catalyseur (par exemple, le dilaurate de dibutylétain). Les temps de réaction peuvent
5 aller de quelques minutes à plusieurs heures, et peuvent dépendre de facteurs tels que la température de réaction, des concentrations des monomères, la réactivité des monomères, et la présence ou l'absence d'un catalyseur. Les quantités molaires des monomères peuvent être basées sur le
10 rapport A/B, où A est la quantité molaire de groupes isocyanate et B est la quantité molaire des groupes hydroxyle de tous les monomères diols (ou monomères diamines, le cas échéant). Le rapport A/B peut être au moins d'environ 1, par exemple, dans la plage de 1 à 2.
15 Après réaction du polyol avec le polyisocyanate, un prépolymère de polyuréthane à terminaison NCO peut être formé. Le rapport A/B peut également être inférieur à environ 1, par exemple, dans la plage de 0,5 à 1. Après la réaction, un prépolymère de polyuréthane terminé par OH (ou
20 terminé par NH₂ si des monomères diamines sont utilisés) peut être formé.

Dans un mode de réalisation, des groupes vinyle peuvent être liés au polyuréthane par une réaction consécutive du prépolymère de polyuréthane en utilisant des
25 procédés connus dans l'art. De tels groupes vinyle peuvent provenir de monomères contenant des groupes organiques, comprenant -COOH, -OH et -NH₂, qui peuvent réagir avec des groupes isocyanate, hydroxyle, ou amino. Des monomères exemplaires comprennent l'acide acrylique, l'acide
30 méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acrylate d'hydroxyéthyle, et le méthacrylate d'hydroxyéthyle. Par exemple, le méthacrylate d'hydroxyéthyle peut réagir avec des prépolymères de polyuréthane à terminaison NCO pour former un polyuréthane
35 à terminaison vinyle dans des conditions similaires à la préparation de polyuréthane. Dans un mode de réalisation, des groupes vinyle peuvent être liés au polyuréthane via un

lieur choisi parmi des lieurs uréthane, urée, ester, et amide. Dans un autre mode de réalisation, des groupes vinyle peuvent être liés à l'une ou l'autre extrémité d'une chaîne de polyuréthane et/ou aux deux extrémités d'une

5 chaîne de polyuréthane.

Dans un mode de réalisation, l'enveloppe de polyacrylate résulte de la polymérisation de monomères choisis parmi des acides acryliques et des acrylates. Des exemples de monomères pour la préparation de polyacrylates

10 comprennent l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique ; des monomères polymérisables contenant un acide sulfonique tels que l'acrylate de 3-sulfopropyle ; des monomères polymérisables contenant un amino tels que méthacrylate de

15 N,N-diméthylaminoéthyle, méthacrylate de N,N-diéthylaminoéthyle ; des acrylates d'alkyle tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de

20 stéaryle ; des méthacrylates d'alkyle tels que le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de lauryle, et le méthacrylate de stéaryle ; des monomères

25 polymérisables réactifs tels que l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle, et l'acroléine ; des monomères polymérisables contenant hydroxyle tels que l'acrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate d'hydroxypropyle et le

30 méthacrylate d'hydroxypropyle ; des monomères polymérisables polyfonctionnels tels que le diacrylate d'éthylèneglycol, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le diacrylate de butanediol, le diméthacrylate de butanediol, le diacrylate de 1,6-hexanediol, le diméthacrylate de 1,6-

35 hexanediol, le diacrylate de polyéthylèneglycol, le diméthacrylate de polyéthylèneglycol, le triacrylate de triméthylolpropane, le triméthacrylate de

triméthylolpropane, le triacrylate de pentaérythritol et le triméthacrylate de pentaérythritol ; des monomères polymérisables contenant un groupe cationique tels que l'acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de
5 N,N-diméthylaminoéthyle, l'acrylate de N,N-diéthylaminoéthyle, et le méthacrylate de N,N-diéthylaminoéthyle.

D'autres monomères peuvent être copolymérisés avec les monomères acide acrylique et/ou acrylate, comprenant des
10 monomères polymérisables à groupe amide tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide, le N-méthylolméthacrylamide, le di-N-méthylolacrylamide, le di-N-méthylolméthacrylamide, le vinylacétamide ; des monomères contenant vinyle tels que vinylpyrrolidone,
15 vinylpyridine, vinyltoluène, et acétate de vinyle ; des styrènes tels que le styrène et le méthylstyrène ; l'acrylonitrile ; et le butadiène.

Les polyuréthanes formant le noyau et/ou les polyacrylates formant l'enveloppe peuvent être linéaires,
20 ramifiés, réticulés (liaison entre polymères), ou greffés (liaison à des macromolécules ou des substrats), en utilisant des procédés connus dans l'art.

Dans un mode de réalisation, le polyuréthane est réticulé. Des exemples d'agents de réticulation comprennent
25 des polyamines, des polyols, et des polyisocyanates ayant trois groupes fonctionnels ou plus capables de réactions de réticulation, par exemple, de 3 à 5 groupes fonctionnels.

Dans un mode de réalisation, l'enveloppe recouvre ou sinon revêtit ou encapsule le noyau, par exemple,
30 l'intégralité du noyau. L'enveloppe recouvrant, revêtant ou encapsulant peut être ou non directement en contact avec le noyau. Dans un mode de réalisation, une couche intermédiaire peut être positionnée entre l'enveloppe et le noyau, par exemple, pour faciliter l'adhésion ou contribuer
35 à produire une taille de particule souhaitée. Dans un autre

mode de réalisation, le noyau est lié de façon covalente à l'enveloppe.

Dans un mode de réalisation, le matériau noyau-enveloppe particulière est le produit de réaction d'un
5 polyuréthane à terminaison vinyle avec des monomères choisis parmi des acryliques et des acrylates. Le vinyle peut terminer le polyuréthane via un lieu choisi parmi des lieux uréthane, urée, ester, amide, et -C-N-. Dans un mode de réalisation, le polyuréthane à terminaison vinyle est le
10 produit de réaction d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison NCO et de monomères à insaturation éthylénique contenant hydroxyle, et le vinyle termine le polyuréthane via un lieu uréthane. Dans un autre mode de réalisation, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de
15 réaction d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison NCO et de monomères à insaturation éthylénique contenant amino, et le vinyle termine le polyuréthane via un lieu urée. Dans un autre mode de réalisation, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un
20 prépolymère de polyuréthane à terminaison hydroxyle et de monomères à insaturation éthylénique contenant un acide, et le vinyle termine le polyuréthane via un lieu ester. Dans un autre mode de réalisation, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un prépolymère de
25 polyuréthane à terminaison amino et de monomères à insaturation éthylénique contenant un acide, et le vinyle termine le polyuréthane via un lieu amide. Dans un autre mode de réalisation supplémentaire, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un
30 prépolymère de polyuréthane à terminaison amino et de monomères à insaturation éthylénique contenant époxy, et le vinyle termine le polyuréthane via un lieu -C-N-.

Dans un mode de réalisation, la réaction entre le polyuréthane et les monomères à insaturation éthylénique
35 met en œuvre un polyuréthane hydrophobe et un monomère à insaturation éthylénique hydrophile dans un solvant organique pour générer un polymère soluble. Des solvants

organiques exemplaires comprennent des alcools. Dans un mode de réalisation, le produit de réaction est capable d'auto-assemblage en solution aqueuse pour former le matériau noyau-enveloppe particulière. Par exemple, après
 5 ajout d'eau, le polymère s'auto-assemble de manière à former la partie hydrophile sous la forme d'une enveloppe et la partie hydrophobe en tant que noyau.

Dans un mode de réalisation, le polyuréthane à terminaison vinyle a la formule :



10

dans laquelle R_1 est choisi parmi l'hydrogène, des alkyles et des aryles, et X comprend un lieu choisi parmi des lieux uréthane, urée, ester et amide. Les alkyles sont des groupes saturés à chaîne linéaire ou ramifiée de 1 à
 15 20 atomes de carbone, par exemple, des alkyles en C_1-C_{12} , C_1-C_{10} , ou C_1-C_6 . Les aryles sont des systèmes aromatiques mono-, bi-, ou autres cycliques carbocycliques, par exemple, des aryles en C_1-C_{20} , ou des aryles en C_1-C_{12} . Des alkyles et des aryles peuvent être non substitués ou
 20 substitués, par exemple, par des alkyles, des aryles, hydroxy, halogénure, alcoxy, amino, amido, carboxy, cyano, ester, éther, halogène, nitro, sulfate, sulfonate, sulfonyle, phosphate, phosphonate, et thio. Dans un mode de réalisation, R_1 est choisi parmi l'hydrogène et des alkyles
 25 en C_1-C_6 .

Dans un mode de réalisation, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison NCO et de monomères à insaturation éthylénique contenant hydroxyle,
 30 et X comprend un lieu uréthane. Dans un autre mode de réalisation, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison NCO et de monomères à insaturation éthylénique contenant amino, et X comprend un lieu urée. Dans un autre

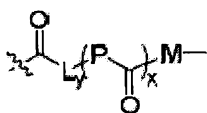
mode de réalisation, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison hydroxyle et de monomères à insaturation éthylénique contenant un acide, et X comprend un lieu

5 ester. Dans un autre mode de réalisation, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison amino et de monomères à insaturation éthylénique contenant un acide, et X comprend un lieu amide. Dans un autre mode de

10 réalisation supplémentaire, le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison amino et de monomères à insaturation éthylénique contenant époxy, et X comprend un lieu -C-N-.

15 Dans un mode de réalisation, X a la formule :

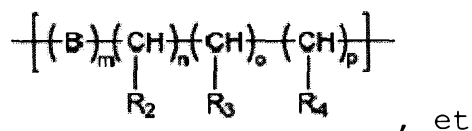
:



dans laquelle M est lié au polyuréthane ;

dans laquelle M et P sont indépendamment choisis parmi

20 NH, O, et CH₂ ; x et y sont indépendamment choisis parmi 0 ou 1 ; et L a la formule :



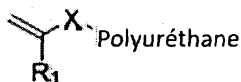
dans laquelle R₂, R₃, et R₄ sont indépendamment choisis parmi hydrogène, des alkyles, des aryles, et hydroxyle ; B

25 est choisi parmi NH et O ; et m, n, o, p, y sont indépendamment choisis parmi 0 à 10.

Un mode de réalisation concerne un procédé de fabrication d'un matériau noyau-enveloppe particulière, comprenant :

30 la réaction d'un polyuréthane à terminaison vinyle avec des monomères à insaturation éthylénique.

Le polyuréthane à terminaison vinyle peut avoir la structure



où R_1 et X sont tels que définis ci-dessus.

5 Dans un mode de réalisation, la réaction met en œuvre la réaction de polymérisation des monomères à insaturation éthylénique en présence du polyuréthane à terminaison vinyle. La réaction peut être conduite par polymérisation en solution ou polymérisation en émulsion. Ces procédés de
10 polymérisation sont bien documentés dans la littérature et connus de l'homme du métier. Dans un mode de réalisation, la réaction est conduite en présence d'un initiateur radicalaire.

Dans un mode de réalisation, la réaction conduit à un
15 polymère de polyuréthane-polyacrylate. Ce polymère peut en outre être combiné avec une base en solution aqueuse pour produire le matériau noyau-enveloppe particulaire par auto-assemblage de polymères de polyuréthane-polyacrylate.

Dans un mode de réalisation, la réaction est conduite
20 dans un solvant organique pour former une solution contenant le produit de réaction, et le procédé comprend en outre l'exposition du produit de réaction à une solution aqueuse de manière à causer l'auto-assemblage du matériau noyau-enveloppe. Dans un mode de réalisation, la solution
25 aqueuse comprend de l'eau, par exemple, 100 % d'eau ou un mélange d'eau et un solvant miscible (par exemple, au moins 50 % d'eau). Dans un mode de réalisation, la quantité de solution aqueuse ajoutée est suffisante pour causer la précipitation du matériau noyau-enveloppe auto-assemblé
30 dans la solution. Le matériau noyau-enveloppe peut être purifié et isolé par des procédés connus dans l'art.

Dans un mode de réalisation, le matériau particulaire a la formule :

Polymère A-X-Polymère B

dans laquelle Polymère A comprend un polyuréthane positionné dans le noyau et Polymère B comprend un polyacrylate positionné dans l'enveloppe. Dans un mode de réalisation, X est choisi parmi des lieurs uréthane, urée, ester, et amide.

Dans un mode de réalisation, le noyau de polyuréthane a un poids moléculaire moyen en poids d'au moins environ 2 000 g/mol (par exemple, au moins environ 5 000 g/mol, au moins environ 10 000 g/mol). Dans un autre mode de réalisation, le noyau de polyuréthane a un poids moléculaire moyen en poids dans la plage de 2 000 g/mol à 150 000 g/mol, par exemple, de 2 000 g/mol à 100 000 g/mol, ou de 2 000 g/mol à 50 000 g/mol). Dans un autre mode de réalisation, le noyau en polyuréthane a un poids moléculaire moyen en poids dans la plage d'environ 10 000 g/mol à environ 50 000 g/mol.

Sans souhaiter être limité par la théorie, il est estimé qu'une composition d'encre ayant le poids moléculaire revendiqué présente un équilibre de propriétés adapté pour une durabilité augmentée (par exemple, comme indiqué par une traînée dans un test de bavure par surlignage) par rapport à la capacité de jet d'encre.

T_g (c'est-à-dire, la température de transition vitreuse) peut être déterminée par des procédés connus dans l'art, tels que la mesure de viscoélasticité ou l'analyse thermique. En variante, une valeur théorique de T_g pour le matériau polymère peut être calculée sur la base de la T_g des homopolymères du monomère polymérisable. Par exemple, la T_g d'un copolymère obtenu par copolymérisation de trois monomères, monomère I, monomère II, et monomère III, peut être calculée sur la base de l'équation (1) ci-dessous :

$$100/(T_g \text{ du copolymère}) = (\% \text{ en poids de monomère I} / T_g \text{ de l'homopolymère I}) + (\% \text{ en poids de monomère II} / T_g \text{ de l'homopolymère II}) + (\% \text{ en poids du monomère III} / T_g \text{ de l'homopolymère III}) \quad (1)$$

Dans un mode de réalisation, le noyau a une Tg inférieure ou égale à 50 °C, par exemple, une Tg inférieure ou égale à 40 °C, inférieure ou égale à 30 °C, une Tg inférieure ou égale à 25 °C, ou une Tg inférieure ou égale à 20 °C. Dans un mode de réalisation, l'enveloppe a une Tg d'au moins 20 °C, par exemple, une Tg d'au moins 25 °C, ou une Tg d'au moins 30 °C. Dans un mode de réalisation, une Tg de l'enveloppe est supérieure à une Tg du noyau.

Dans un mode de réalisation, l'enveloppe est « dure » par rapport au noyau « mou ». Sans souhaiter être limité par une théorie quelconque, il est estimé qu'une formulation d'encre comprenant une structure d'enveloppe dure / noyau mou possède à la fois la durabilité et la capacité au jet d'encre. Une enveloppe dure produit les propriétés de jet d'encre adaptées, tandis que le noyau mou permet la formation de film et confère la durabilité à l'image imprimée résultante. Dans un mode de réalisation, la Tg de l'enveloppe est d'au moins 30 °C et la Tg du noyau est inférieure à 30 °C. Dans un autre mode de réalisation supplémentaire, la Tg de l'enveloppe est d'au moins 25 °C et la Tg du noyau est inférieure à 25 °C. Dans un mode de réalisation, la Tg de l'enveloppe est au moins 10 °C au-dessus de la Tg du noyau.

Dans un mode de réalisation, le matériau noyau-enveloppe particulière a une température minimale de formation de film (c'est-à-dire, MFFT) de 25 °C ou moins. (Généralement, si la température minimale de formation de film dépasse 25 °C, un film ne peut pas être formé dans des conditions ambiantes (par exemple, à température ambiante) lorsqu'une encre contenant un tel matériau particulière est appliquée sur un support d'enregistrement. Un ou plusieurs parmi la brillance, la clarté et l'uniformité de brillance peuvent ne pas être suffisamment obtenus dans certains cas.) Le film résultant sert à fixer les composants de colorant dans la composition d'encre sur la surface d'un support d'enregistrement. En conséquence, les matériaux particuliers décrits peuvent produire une image ayant une

bonne résistance à la bavure. La température minimale de formation de film des particules de polymère peut être contrôlée en modifiant les types et le rapport de composition de monomères utilisé dans les régions de noyau et d'enveloppe et le poids moléculaire moyen en poids des particules de polymère. La température minimale de formation de film des particules de polymère peut être mesurée selon le procédé d'essai de l'ISO 2115.

Dans un mode de réalisation, les matériaux particuliers ont une taille de particule moyenne en volume dans la plage de 30 nm à 500 nm, par exemple, de 50 nm à 400 nm, ou de 100 nm à 400 nm. Sans souhaiter être limité par une théorie quelconque, il est estimé que ces plages de taille équilibrent la nécessité d'un jet d'encre optimal (taille maximale de 400 ou 500 nm) avec la densité optique (taille minimale de 30, 50, ou 100 nm). Après impression, des particules noyau-enveloppe plus grandes peuvent empêcher le pigment d'absorber dans le substrat en papier, de manière à améliorer la D.O. et/ou la durabilité.

Dans un mode de réalisation, un rapport en poids noyau:enveloppe est dans la plage de 10:1 à 1:10, par exemple, de 5:1 à 1:5, ou de 4:1 à 1:1. Sans souhaiter être limité par une théorie quelconque, il est estimé qu'une composition d'encre ayant des particules de polymère avec le rapport en poids noyau:enveloppe de l'invention équilibrent les propriétés adaptées pour une durabilité augmentée (par exemple, comme indiqué par peu ou pas de traînée dans un test de bavure par surlignage) par rapport à la capacité de jet d'encre.

30

Compositions, dispersions, et compositions d'encre pour jet d'encre

Un autre mode de réalisation concerne des compositions comprenant un colorant (par exemple, au moins un pigment) et les matériaux particuliers présentement décrits.

Le colorant peut être choisi parmi des colorants et des pigments. Dans un mode de réalisation, le colorant est un colorant, tel que des colorants conventionnels comprenant des colorants alimentaires, des colorants FD&C, des colorants acides, des colorants directs, des colorants réactifs, des dérivés d'acides phtalocyaninesulfoniques, comprenant des dérivés de phtalocyanine de cuivre, des sels de sodium, des sels d'ammonium, des sels de potassium, des sels de lithium, et similaire. Des combinaisons de colorants peuvent également être utilisées afin de former différentes teintes. Des exemples de colorants acides comprennent, mais ne sont pas limités à, le rouge acide 18, le rouge acide 27, le rouge acide 52, le rouge acide 249, le rouge acide 289, le bleu acide 9, le jaune acide 23, le jaune acide 17, le jaune acide 23, et le noir acide 52. Des exemples de colorants basiques comprennent, mais ne sont pas limités à, le rouge basique 1, le bleu basique 3, et le jaune basique 13. Des exemples de colorants directs comprennent, mais ne sont pas limités à, le rouge direct 227, le bleu direct 86, le bleu direct 199, le jaune direct 86, le jaune direct 132, le jaune direct 4, le jaune direct 50, le jaune direct 132, le jaune direct 104, le noir direct 170, le noir direct 22, le bleu direct 199, le noir direct 19, et le noir direct 168. Des exemples de colorants réactifs comprennent, mais ne sont pas limités à, le rouge réactif 180, le rouge réactif 31, le rouge réactif 29, le rouge réactif 23, le rouge réactif 120, le bleu réactif 49, le bleu réactif 25, le jaune réactif 37, le noir réactif 31, le noir réactif 8, le vert réactif 19, et l'orange réactif 84. D'autres types de colorants peuvent également être utilisés, comprenant, par exemple, le jaune 104 et le magenta 377.

En plus du colorant (colorants ou pigments), les compositions d'encre pour jet d'encre de la présente invention peuvent incorporer en outre des colorants additionnels pour modifier l'équilibre des couleurs et ajuster la densité optique. De tels colorants comprennent

des colorants alimentaires, des colorants FD&C, des colorants acides, des colorants directs, des colorants réactifs, des dérivés d'acides phtalocyaninesulfoniques, comprenant des dérivés de phtalocyanine de cuivre, des sels
5 de sodium, des sels d'ammonium, des sels de potassium, et des sels de lithium.

Dans un mode de réalisation, le colorant est choisi parmi des pigments, qui sont des matériaux solides, généralement sous la forme d'une particule ou sous une
10 forme aisément formée en particule, telle qu'un tourteau. Le pigment peut être un type quelconque de pigment conventionnellement utilisé par l'homme du métier, tel que des pigments noirs et d'autres pigments colorés comprenant des pigments bleu, noir, brun, cyan, vert, blanc, violet,
15 magenta, rouge, orange, ou jaune. Des mélanges de différents pigments peuvent également être utilisés. Des exemples représentatifs de pigments noirs comprennent différents noirs de carbone (pigment noir 7) tels que des noirs de tunnel, des noirs de fourneau, des noirs de gaz,
20 et des noirs de lampe, et comprennent, par exemple, des noirs de carbone commercialisés sous les noms Regal®, Black Pearls®, Elftex®, Monarch®, Mogul®, et Vulcan®, les noirs de carbone commercialisés par Cabot Corporation (tels que Black Pearls® 2000, Black Pearls® 1400, Black Pearls® 1300,
25 Black Pearls® 1100, Black Pearls® 1000, Black Pearls® 900, Black Pearls® 880, Black Pearls® 800, Black Pearls® 700, Black Pearls® 570, Black Pearls® L, Elftex® 8, Monarch® 1400, Monarch® 1300, Monarch® 1100, Monarch® 1000, Monarch® 900, Monarch® 880, Monarch® 800, Monarch® 700, Regal® 660,
30 Mogul® L, Regal® 330, Regal® 400, Vulcan® P). Les noirs de carbone commercialisés par d'autres fournisseurs peuvent être utilisés. Des classes adaptées de pigments colorés comprennent, par exemple, des anthraquinones, des bleus de phtalocyanine, des verts de phtalocyanine, des diazoïques,
35 des monoazoïques, des pyranthrones, des pérylènes, des jaunes hétérocycliques, des quinacridones, des quinolonoquinolones, et des (thio)indigoïdes. De tels

pigments sont commercialisés sous forme de poudre ou de tourteau provenant d'une pluralité de sources comprenant, BASF Corporation, Engelhard Corporation, Sun Chemical Corporation, Clariant, et Dianippon Ink and Chemicals (DIC). Des exemples d'autres pigments colorés adaptés sont décrits dans le Colour Index, 3^{ème} édition (The Society of Dyers and Colourists, 1982). Dans un mode de réalisation, le pigment est un pigment cyan, tel que le pigment bleu 15 ou le pigment bleu 60, un pigment magenta, tel que le pigment rouge 122, le pigment rouge 177, le pigment rouge 185, le pigment rouge 202, ou le pigment violet 19, un pigment jaune, tel que le pigment jaune 74, le pigment jaune 128, le pigment jaune 139, le pigment jaune 155, le pigment jaune 180, le pigment jaune 185, le pigment jaune 218, le pigment jaune 220, ou le pigment jaune 221, un pigment orange, tel que le pigment orange 168, un pigment vert, tel que le pigment vert 7 ou le pigment vert 36, ou un pigment noir, tel que le noir de carbone.

Dans un mode de réalisation, le colorant comprend un pigment et un colorant pour modifier l'équilibre des couleurs et ajuster la densité optique.

Dans un mode de réalisation, le pigment peut être un pigment auto-dispersé avec un groupe hydrophile ou un polymère lié à la surface de la particule de pigment, un pigment dispersé dans un polymère, et un pigment microencapsulé.

Dans un mode de réalisation, le pigment est un pigment auto-dispersé, par exemple, choisi parmi un noir de carbone oxydé et des pigments auxquels au moins un groupe organique est lié. De tels pigments auto-dispersés peuvent être préparés par modification de l'un quelconque des pigments présentement décrits.

Dans un mode de réalisation, le pigment auto-dispersé est un noir de carbone oxydé. Dans un mode de réalisation, des « noirs de carbone oxydés » sont des pigments de noir de carbone ayant généralement un pH < 7,0 qui comprennent

des groupes ionique ou ionisables liés en surface tels qu'un ou plusieurs parmi des alcools (phénols, naphtols), des lactones, des carbonyles, des carboxyles (par exemple, des acides carboxyliques), des anhydrides, des éthers, et
5 des quinones. Le degré d'oxydation de noir de carbone peut déterminer la concentration superficielle de ces groupes. Dans un mode de réalisation, le noir de carbone oxydé est obtenu par oxydation d'un noir de carbone non modifié, par exemple, des pigments choisis parmi des noirs de tunnel,
10 des noirs de fourneau, des noirs de gaz, et des noirs de lampe. Des exemples de noirs de carbone non modifiés comprennent ceux commercialisés par Cabot Corporation tels que Regal[®], Black Pearls[®], Elftex[®], Monarch[®], Mogul[®], et Vulcan[®], tels que Black Pearls[®] 1100, Black Pearls[®] 900,
15 Black Pearls[®] 880, Black Pearls[®] 800, Black Pearls[®] 700, Black Pearls[®] 570, Elftex[®] 8, Monarch[®] 900, Monarch[®] 880, Monarch[®] 800, Monarch[®] 700, Regal[®] 660, et Regal[®] 330. Des exemples d'agents oxydants pour des noirs de carbone comprennent du gaz d'oxygène, de l'ozone, des peroxydes
20 tels que le peroxyde d'hydrogène, des persulfates tels que le persulfate de sodium et de potassium, des hypohalites tels que l'hypochlorite de sodium, l'acide nitrique, et des oxydants contenant des métaux de transition tels que des sels de permanganate, le téetroxyde d'osmium, des oxydes de
25 chrome, des nitrates d'ammonium cériques, et des mélanges de ceux-ci (par exemple, des mélanges d'oxydants gazeux tels que l'oxygène et l'ozone).

Dans un autre mode de réalisation, le noir de carbone oxydé est obtenu à partir de sources commerciales, telles
30 que Black Pearls[®] 1400, Black Pearls[®] 1300, Black Pearls[®] 1000, Black Pearls[®] L, Monarch[®] 1000, Mogul[®] L, et Regal[®] 400, commercialisés par Cabot Corporation.

Dans un mode de réalisation, le pigment comprend au moins un groupe organique lié où un groupe organique
35 « lié » peut être distingué d'un groupe adsorbé en ce qu'une extraction Soxhlet pendant plusieurs heures (par exemple, au moins 4, 6, 8, 12, ou 24 heures) n'élimine pas

le groupe lié du pigment. Dans un autre mode de réalisation, le groupe organique est lié au pigment si le groupe organique ne peut pas être éliminé après lavage répété avec un solvant ou un mélange de solvants qui peut
5 dissoudre le matériau de traitement organique de départ mais ne peut pas disperser le pigment traité. Dans un autre mode de réalisation supplémentaire, « lié » désigne une liaison telle qu'une liaison covalente, par exemple, un pigment lié ou lié de façon covalente à un groupe
10 nucléophile ou organique.

Dans un mode de réalisation, le pigment est un noir de carbone auquel au moins un groupe organique est lié. Dans un mode de réalisation, l'au moins un groupe organique comprend un groupe choisi parmi des acides carboxyliques,
15 des acides sulfoniques, des acides phosphoniques, des hydroxyles, des amines, et des esters, des amides, et des sels de ceux-ci. Dans un autre mode de réalisation, l'au moins un groupe organique comprend la formule $-[R(A)]-$, dans laquelle :

20 R est lié au noir de carbone et est choisi parmi arylène, hétéroarylène, et alkylène, et

A est choisi parmi des acides carboxyliques, des acides sulfoniques, des acides phosphoniques, des hydroxyles, des amines, et des esters, des amides, et des
25 sels de ceux-ci.

L'arylène, l'hétéroarylène, et l'alkylène peuvent être non substitués ou substitués. Des exemples d'arylènes comprennent phénylène, naphtylène, et biphenylène, et des exemples d'hétéroarylènes comprennent phénylène,
30 naphtylène, et biphenylène ayant un carbone cyclique substitué par un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote. Dans un mode de réalisation, l'arylène est un arylène en C_5-C_{20} . Des hétéroarylènes peuvent être un arylène tel que défini présentement dans lequel un ou plusieurs atomes de
35 carbone cycliques sont remplacés par un hétéroatome, par exemple, N, O, et S. L'hétéroatome peut être lié à d'autres

groupes en plus d'être un atome cyclique. Des alkylènes peuvent être ramifiés ou non ramifiés. L'alkylène peut être un alkylène en C₁-C₁₂ tel que méthylène, éthylène, propylène, ou butylène.

5 Dans un mode de réalisation, le groupe organique lié comprend au moins un groupe ionique, un groupe ionisable, ou des mélanges d'un groupe ionique et un groupe ionisable. Un groupe ionique peut être anionique ou cationique et peut être associé à un contre-ion de la charge opposée
10 comprenant des contre-ions inorganiques ou organiques, tels que Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺, NR'₄⁺, acétate, NO₃, SO₄²⁻, R'SO₃⁻, R'OSO₃⁻, OH⁻, ou Cl⁻, où R' représente hydrogène ou un groupe organique, tel qu'un groupe aryle ou alkyle substitué ou non substitué. Un groupe ionisable est un
15 groupe qui est capable de former un groupe ionique dans le milieu d'utilisation. Les groupes anioniques sont des groupes ioniques négativement chargés qui peuvent être générés à partir de groupes ayant des substituants ionisables qui peuvent former des anions (groupes
20 anionisables), tels que des substituants acides. Les groupes cationiques sont des groupes ioniques positivement chargés qui peuvent être générés à partir de substituants ionisables qui peuvent former des cations (groupes cationisables), tels que des amines protonées. Des exemples
25 spécifiques de groupes anioniques comprennent -COO⁻, -SO₃⁻, -OSO₃⁻, -HPO₃⁻; -OPO₃⁻², ou -PO₃⁻², et des exemples spécifiques d'un groupe anionisable peuvent comprendre -COOH, -SO₃H, -PO₃H₂, -R'SH, ou -R'OH, où R' représente hydrogène ou un groupe organique, tel qu'un groupe aryle ou
30 alkyle substitué ou non substitué. De plus, des exemples spécifiques de groupes cationiques ou cationisables comprennent des alkyl- ou arylamines, qui peuvent être protonées en milieu acide pour former des groupes ammonium -NR'₂H⁺, où R' représente un groupe organique, tel que des
35 groupes aryle ou alkyle substitués ou non substitués. Des groupes ioniques organiques comprennent ceux décrits dans le brevet U.S. n° 5 698 016.

Par exemple, le groupe lié peut être un groupe organique tel qu'un groupe acide benzénecarboxylique (groupe $-C_6H_4-COOH$), un groupe acide benzènedicarboxylique, un groupe acide benzènetricarboxylique, un groupe acide benzènesulfonique (un groupe $-C_6H_4-SO_3H$), ou des sels de celui-ci. Dans un mode de réalisation, la modification de surface pour introduire des groupes ioniques ou ionisables sur la surface d'un pigment, telle que la chloration et la sulfonylation, peut également être utilisée.

10 Dans un mode de réalisation, le groupe organique lié comprend un polymère. Dans un mode de réalisation, le polymère comprend au moins un groupe non ionique. Des exemples comprennent des groupes oxyde d'alkylène d'environ 1 à environ 12 carbones et des polyols, tels qu'un groupe
15 $-CH_2-CH_2-O-$, un groupe $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, un groupe $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, un groupe $-CH_2CH_2CH_2-O-$, ou des combinaisons de ceux-ci. Ces groupes non ioniques peuvent comprendre en outre au moins un groupe ionique ou ionisable tel que présentement décrit.

20 Dans un mode de réalisation, le polymère a un indice d'acide faible. Dans un mode de réalisation, le polymère peut être un polymère contenant un groupe acide ayant un indice d'acide inférieur ou égal à environ 200, par exemple inférieur ou égal à environ 150, inférieur ou égal à
25 environ 110, ou inférieur ou égal à environ 100. Dans un autre mode de réalisation, l'indice d'acide du polymère est supérieur ou égal à environ 30. Par conséquent, le polymère peut être un polymère contenant un groupe acide ayant un indice d'acide d'environ 30 à environ 200, par exemple
30 d'environ 30 à environ 110, d'environ 110 à environ 150, ou d'environ 150 à environ 200.

Dans un mode de réalisation, le noir de carbone est modifié avec au moins un groupe organique via un traitement par diazonium tel que détaillé, par exemple, dans les
35 brevets suivants : brevets U.S. n° 5 554 739 ; 5 630 868 ; 5 672 198 ; 5 707 432 ; 5 851 280 ; 5 885 335 ; 5 895 522 ;

5 900 029 ; 5 922 118 ; 6 042 643 ; 6 534 569 ; 6 398 858
et 6 494 943 (conditions de cisaillement élevé) 6 372 820 ;
6 368 239 ; 6 350 519 ; 6 337 358 ; 6 103 380 ; 7 173 078 ;
7 056 962 ; 6 942 724 ; 6 929 889 ; 6 911 073 ; 6 478 863 ;
5 6 472 471 ; et WO 2011/143533. Dans un mode de réalisation,
la liaison est conduite via une réaction de diazonium où
l'au moins un groupe organique a un substituant de sel de
diazonium. Dans un autre mode de réalisation, la liaison
directe peut être formée en utilisant les procédés au
10 diazonium et à radical libre stable décrits, par exemple,
dans les brevets U.S. n° 6 068 688 ; 6 337 358 ;
6 368 239 ; 6 551 393 ; 6 852 158, qui utilisent la
réaction d'au moins un radical avec au moins une particule,
où un radical est généré par l'interaction d'au moins un
15 composé de métal de transition avec au moins un composé
organo-halogénure en présence d'une ou plusieurs particules
capables de capture de radical, et similaire. Dans un mode
de réalisation, le groupe organique est dérivé de composés
aromatiques fonctionnalisés par amino, tels que la 4-
20 aminobenzylamine (4-ABA), la 3-aminobenzylamine (3-ABA), la
2-aminobenzylamine (2- ABA), la 2-aminophényléthylamine, la
4-aminophényl-(2-sulfatoéthyl)-sulfone, (APSES), l'acide p-
aminobenzoïque (PABA), l'acide 4-aminophtalique (4-APA), et
l'acide 5-aminobenzène-1,2,3-tricarboxylique.

25 Un autre mode de réalisation concerne une dispersion
comprenant au moins un pigment et les matériaux
particulaires présentement décrits. Dans un mode de
réalisation, l'au moins un pigment et les matériaux
particulaires sont dispersés dans un véhicule liquide, par
30 exemple, un véhicule aqueux. Dans un mode de réalisation,
la solution aqueuse contient plus de 50 % en poids d'eau et
peut être, par exemple, de l'eau ou des mélanges d'eau avec
des solvants miscibles dans l'eau tels que des alcools.
Dans un mode de réalisation, la quantité de pigment présent
35 dans la dispersion peut varier mais est typiquement en une
quantité dans la plage de 0,1 % à 30 %, par exemple, de 1 %

à 25 %, de 1 % à 20 %, de 3 % à 20 %, de 3 % à 15 %, sur la base du poids total de la dispersion.

Un autre mode de réalisation concerne une composition d'encre pour jet d'encre comprenant au moins un pigment et les matériaux particuliers présentement décrits. Dans un mode de réalisation, les compositions d'encre sont des compositions aqueuses et comprennent un colorant, des solvants facultatifs, et des additifs tels que des tensioactifs, des biocides, et le matériau polymère noyau-enveloppe.

Dans un mode de réalisation, la composition d'encre pour jet d'encre peut être formulée pour fournir une quantité de colorant telle que la quantité finale dans la composition d'encre pour jet d'encre soit efficace pour produire la qualité d'image souhaitée (par exemple, la densité optique) sans affecter de façon délétère les performances de l'encre pour jet d'encre. Dans un mode de réalisation, le colorant (par exemple, un pigment) est présent en une quantité dans la plage de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, par exemple, une quantité dans la plage de 2 % à 10 % en poids, de 3 % à 10 % en poids, de 2 % à 7 % en poids, ou de 3 % à 7 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Des agents dispersants (tensioactifs et/ou dispersants) peuvent être ajoutés pour augmenter plus avant la stabilité colloïdale de la composition ou pour modifier l'interaction de l'encre avec le substrat d'impression, tel que le papier d'impression, ou avec la tête d'impression d'encre. Différents agents dispersants anioniques, cationiques et non ioniques peuvent être utilisés conjointement avec la composition d'encre de la présente invention, et ceux-ci peuvent être utilisés purs ou sous forme de solution aqueuse.

Des exemples représentatifs de dispersants ou tensioactifs anioniques comprennent, mais ne sont pas limités à, des sels d'acide gras supérieur, des

alkyldicarboxylates supérieurs, des sels d'ester d'acide sulfurique d'alcools supérieurs, des (alkyle supérieur)sulfonates, des alkylbenzènesulfonates, des alkylnaphtalènesulfonates, des naphtalènesulfonates (Na, K, Li, Ca, etc.), des polycondensats de formol, des condensats entre des acides supérieurs gras et des acides aminés, des sels d'ester d'acide dialkylsulfosuccinique, des alkylsulfosuccinates, des naphténates, des alkyléthercarboxylates, des peptides acylés, des α -oléfinesulfonates, la N-acrylméthyltaurine, des alkyléthersulfonates, des éthoxysulfates d'alcool supérieur secondaire, des alkylphényléthersulfates de polyoxyéthylène, des monoglycylsulfates, des alkylétherphosphates et des alkylphosphates, des alkylphosphonates et des biphosphonates, comprenant des dérivés hydroxylés ou aminés. Par exemple, des polymères et des copolymères de sels de styrènesulfonate, des sels de naphtalènesulfonate non substitué et substitué (par exemple, des dérivés de naphtalène substitués par alkyle ou alcoxy), des dérivés d'aldéhyde (tels que des dérivés d'alkylaldéhyde non substitués comprenant le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propylaldéhyde, et similaire), des sels d'acide maléique, et des mélanges de ceux-ci peuvent être utilisés en tant qu'adjuvants dispersants anioniques. Des sels comprennent, par exemple, Na^+ , Li^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+ , et des cations d'ammonium substitués et non substitués. Des exemples représentatifs de tensioactifs cationiques comprennent des amines aliphatiques, des sels d'ammonium quaternaire, des sels de sulfonium, des sels de phosphonium et similaire.

Des exemples représentatifs de dispersants ou tensioactifs non ioniques qui peuvent être utilisés dans des encres à jet d'encre de la présente invention comprennent des dérivés fluorés, des dérivés de silicone, des copolymères d'acide acrylique, un alkyléther de polyoxyéthylène, un alkylphényléther de polyoxyéthylène, un éther d'alcool secondaire de polyoxyéthylène, un éther de

styrol de polyoxyéthylène, des diols acétyléniques éthoxylés, des dérivés de lanoline de polyoxyéthylène, des dérivés d'oxyde d'éthylène de condensats d'alkylphénol-formol, des polymères séquencés de polyoxyéthylène-
5 polyoxypropylène, des esters d'acide gras de composés de polyoxyéthylène-alkyléther de polyoxypropylène-polyoxyéthylène, des esters d'acide gras d'éthylèneglycol de poly(oxyde d'éthylène) de type condensation, des monoglycérides d'acide gras, des esters d'acide gras de
10 polyglycérol, des esters d'acide gras de propylèneglycol, des esters d'acide gras de canne à sucre, des amides d'alcanol d'acide gras, des amides d'acide gras de polyoxyéthylène et des oxydes d'alkylamide de polyoxyéthylène. Par exemple, des monoalkyl- ou
15 dialkylphénols éthoxylés peuvent être utilisés. Ces tensioactifs ou dispersants non ioniques peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec les dispersants anioniques et cationiques mentionnés ci-dessus.

Les agents dispersants peuvent également être un
20 dispersant polymère naturel ou un dispersant polymère synthétique. Des exemples spécifiques de dispersants polymères naturels comprennent des protéines telles que la glue, la gélatine, la caséine et l'albumine ; des caoutchoucs naturels tels que la gomme arabique et la gomme
25 adragante ; des glucosides tels que la saponine ; l'acide alginique, et des dérivés d'acide alginique tels que l'alginat de propylèneglycol, l'alginat de triéthanolamine, et l'alginat d'ammonium ; et des dérivés de cellulose tels que la méthylcellulose, la
30 carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'éthylhydroxycellulose. Des exemples spécifiques de dispersants polymères, comprenant des dispersants polymères synthétiques, comprennent des alcools polyvinyliques, des polyvinylpyrrolidones, des résines acryliques ou
35 méthacryliques (souvent appelées « (méth)acryliques ») telles que le poly(acide (méth)acrylique), des copolymères d'acide acrylique-(méth)acrylonitrile, des copolymères de

(méth)acrylate de potassium-(méth)acrylonitrile, des copolymères d'acétate de vinyle-ester de (méth)acrylate et des copolymères d'acide (méth)acrylique-ester de (méth)acrylate ; des résines de styrène-acrylique ou méthacrylique telles que des copolymères de styrène-acide (méth)acrylique, des copolymères de styrène-acide (méth)acrylique-ester de (méth)acrylate, des copolymères de styrène- α -méthylstyrène-acide (méth)acrylique, des copolymères de styrène- α -méthylstyrène-acide (méth)acrylique-ester de (méth)acrylate ; des copolymères de styrène-acide maléique ; des copolymères de styrène-anhydride maléique, des copolymères de vinylnaphtalène-acide acrylique ou acide méthacrylique ; des copolymères de vinylnaphtalène-acide maléique ; et des copolymères d'acétate de vinyle tels qu'un copolymère d'acétate de vinyle-éthylène, des copolymères d'acétate de vinyle-acide gras-vinyléthylène, des copolymères d'acétate de vinyle-ester de maléate, un copolymère d'acétate de vinyle-acide crotonique et un copolymère d'acétate de vinyle-acide acrylique ; et des sels de ceux-ci.

Des humectants et des composés organiques hydrosolubles peuvent également être ajoutés à la composition d'encre pour jet d'encre de la présente invention, en particulier dans le but de prévenir le bouchage de la buse ainsi que pour conférer des propriétés de pénétration de papier (pénétrants), séchage amélioré (accélérateurs de séchage), et anti-crispage. Des exemples spécifiques d'humectants et d'autres composés hydrosolubles qui peuvent être utilisés comprennent des glycols de faible poids moléculaire tels que l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le tétraéthylèneglycol et le dipropylèneglycol ; des diols contenant d'environ 2 à environ 40 atomes de carbone, tels que le 1,3-pentanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,4-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,5-hexanediol, le 2,6-hexanediol, le néopentylglycol (2,2-diméthyl-1,3-propanediol), le 1,3-propanediol, le 1,4-

butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,2,6-hexanetriol, le poly(éthylène-co-propylène) glycol, et similaire, ainsi que leurs produits de réaction avec des oxydes d'alkylène, comprenant des oxydes d'éthylène, comprenant l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène ; des dérivés de triol contenant d'environ 3 à environ 40 atomes de carbone, comprenant la glycérine, le triméthylolpropane, le 1,3,5-pentanetriol, le 1,2,6-hexanetriol, et similaire ainsi que leurs produits de réaction avec des oxydes d'alkylène, comprenant l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, et des mélanges de ceux-ci ; le néopentylglycol, le (2,2-diméthyl-1,3-propanediol), et similaire, ainsi que leurs produits de réaction avec des oxydes d'alkylène, comprenant l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène dans un rapport molaire souhaitable pour former des matériaux avec une large gamme de poids moléculaires ; le thiodiglycol ; le pentaérythritol et des alcools inférieurs tels que l'éthanol, le propanol, l'alcool isopropylique, l'alcool n-butylique, l'alcool sec-butylique, et l'alcool tert-butylique, le 2-propyn-1-ol (l'alcool propargylique), le 2-butén-1-ol, le 3-butén-2-ol, le 3-butyne-2-ol, et le cyclopropanol ; des amides tels que le diméthylformaldéhyde et le diméthylacétamide ; des cétones ou des cétoalcools tels que l'acétone et l'alcool diacétonique ; des éthers tels que le tétrahydrofurane et le dioxane ; des cellosolves tels que l'éther monométhylique d'éthylèneglycol et l'éther monoéthylique d'éthylèneglycol, l'éther monométhylique (ou monoéthylique) de triéthylèneglycol ; des carbitols tels que l'éther monométhylique de diéthylèneglycol, l'éther monoéthylique de diéthylèneglycol, et l'éther monobutylique de diéthylèneglycol ; des lactames tels que la 2-pyrrolidone, la N-méthyl-2-pyrrolidone et le ϵ -caprolactame ; l'urée et des dérivés d'urée ; des sels internes tels que la bétaine, et similaire ; des dérivés thio (soufrés) des matériaux mentionnés ci-dessus comprenant le 1-butanethiol ; le t-butanethiol le 1-méthyl-1-propanethiol, le 2-méthyl-1-

propanethiol ; le 2-méthyl-2-propanethiol ; le thiocyclopropanol, le thioéthylèneglycol, le thiodiéthylèneglycol, le trithio- ou dithio-diéthylèneglycol, et similaire ; des dérivés d'hydroxyamide, comprenant l'acétyléthanolamine, l'acétylpropanolamine, la propylcarboxyéthanolamine, la propylcarboxypropanolamine, et similaire ; des produits de réaction des matériaux mentionnés ci-dessus avec des oxydes d'alkylène ; et des mélanges de ceux-ci. Des exemples additionnels comprennent des saccharides tels que le maltitol, le sorbitol, la gluconolactone et le maltose ; des polyols tels que le triméthylolpropane et le triméthyloléthane ; la N-méthyl-2-pyrrolidone ; la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone ; des dérivés de sulfoxyde contenant d'environ 2 à environ 40 atomes de carbone, comprenant des dialkylsulfures (sulfoxydes symétriques et asymétriques) tels que le diméthylsulfoxyde, le méthyléthylsulfoxyde, des alkylphénylsulfoxydes, et similaire ; et des dérivés de sulfone (sulfones symétriques et asymétriques) contenant d'environ 2 à environ 40 atomes de carbone, tels que la diméthylsulfone, la méthyléthylsulfone, le sulfolane (tétraméthylènesulfone, une sulfone cyclique), des dialkylsulfones, des alkylphénylsulfones, la diméthylsulfone, la méthyléthylsulfone, la diéthylsulfone, l'éthylpropylsulfone, la méthylphénylsulfone, le méthylsulfolane, le diméthylsulfolane, et similaire. De tels matériaux peuvent être utilisés seuls ou en combinaison.

Des biocides et/ou fongicides peuvent également être ajoutés à la composition d'encre pour jet d'encre de la présente invention. Les biocides sont importants dans la prévention de la croissance bactérienne étant donné que les bactéries sont souvent plus grandes que les buses d'encre et peuvent causer un bouchage ainsi que d'autres problèmes d'impression. Des exemples de biocides utiles comprennent,

mais ne sont pas limités à, des sels de benzoate ou de sorbate, et des isothiazolinones.

Dans un mode de réalisation, la composition d'encre à jet d'encre comprend un co-solvant. Dans un mode de réalisation, le co-solvant est soluble ou miscible dans l'eau à des concentrations d'au moins 10 % en poids et est également chimiquement stable dans des conditions d'hydrolyse aqueuses (par exemple, réaction avec de l'eau dans des conditions de vieillissement thermique, comprenant, par exemple, l'hydrolyse d'esters et de lactones). Dans un mode de réalisation, le co-solvant a une constante diélectrique inférieure à celle de l'eau, telle qu'une constante diélectrique dans la plage d'environ 10 à environ 78 à 20 °C. Des exemples de co-solvants adaptés comprennent des glycols de poids moléculaire faible (tels que l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le tétraéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, l'éther monométhylque d'éthylèneglycol, l'éther monoéthylque d'éthylèneglycol, l'éther monométhylque ou monoéthylque de triéthylèneglycol, l'éther monométhylque de diéthylèneglycol, l'éther monoéthylque de diéthylèneglycol, l'éther monobutylque de diéthylèneglycol, et l'éther monobutylque de tétraéthylèneglycol) ; des alcools (tels que l'éthanol, le propanol, l'alcool isopropylique, l'alcool n-butylique, l'alcool sec-butylique, et l'alcool tert-butylique, le 2-propyn-1-ol (l'alcool propargylique), le 2-butén-1-ol, le 3-butén-2-ol, le 3-butyn-2-ol, et le cyclopropanol) ; des diols contenant d'environ 2 à environ 40 atomes de carbone (tels que le 1,3-pentanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,4-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,5-hexanediol, le 2,6-hexanediol, le néopentylglycol (2,2-diméthyl-1,3-propanediol), le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,2,6-hexanetriol, et le poly(éthylène-co-propylène)glycol, ainsi que leurs produits de réaction avec des oxydes d'alkylène, comprenant des oxydes d'éthylène, comprenant

l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène) ; des triols contenant d'environ 3 à environ 40 atomes de carbone (tels que la glycérine (glycérol), le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le 1,3,5-pentanetriol, le 1,2,6-
5 hexanetriol, et similaire ainsi que leurs produits de réaction avec des oxydes d'alkylène, comprenant l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, et des mélanges de ceux-ci) ; des polyols (tels que le pentaérythritol) ; des amides (tels que le diméthylformaldéhyde et le
10 diméthylacétamide) ; des cétones ou des cétoalcools (tels que l'acétone et l'alcool diacétonique) ; des éthers (tels que le tétrahydrofurane et le dioxane) ; des lactames (tels que la 2-pyrrolidone, la N-méthyl-2-pyrrolidone, et le ϵ -caprolactame) ; des urées ou des dérivés d'urée (tels que
15 la di-(2-hydroxyéthyl)-5,5,-diméthyl-hydantoïne (dantacol) et la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone) ; des sels internes (tels que la bétaine) ; et des dérivés d'hydroxyamide (tels que l'acétyléthanolamine, l'acétylpropanolamine, la
20 propylcarboxyéthanolamine, et la propylcarboxypropanolamine, ainsi que leurs produits de réaction avec des oxydes d'alkylène). Des exemples additionnels comprennent des saccharides (tels que le maltitol, le sorbitol, la gluconolactone et le maltose) ; des dérivés de sulfoxyde (symétriques et asymétriques)
25 contenant d'environ 2 à environ 40 atomes de carbone (tels que le diméthylsulfoxyde, le méthyléthylsulfoxyde, et des alkylphénylsulfoxydes) ; et des dérivés de sulfone (symétriques et asymétriques) contenant d'environ 2 à environ 40 atomes de carbone (tels que la diméthylsulfone,
30 la méthyléthylsulfone, le sulfolane (tétraméthylènesulfone, une sulfone cyclique), des dialkylsulfones, des alkylphénylsulfones, la diméthylsulfone, la méthyléthylsulfone, la diéthylsulfone, l'éthylpropylsulfone, la méthylphénylsulfone, le
35 méthylsulfolane, et le diméthylsulfolane). Ces co-solvants peuvent être utilisés seuls ou en combinaison.

La quantité du co-solvant peut varier suivant différents facteurs, comprenant les propriétés du solvant (solubilité et/ou constante diélectrique), le type de pigment modifié, et les performances souhaitées de la composition d'encre pour jet d'encre résultante. En particulier, le co-solvant facultatif peut être utilisé dans des quantités inférieures ou égales à environ 40 % en poids sur la base du poids total de la composition d'encre pour jet d'encre, comprenant une quantité inférieure ou égale à environ 30 % et inférieure ou égale à environ 20 %. De plus, lorsqu'il est utilisé, la quantité du co-solvant facultatif est supérieure ou égale à environ 2 % en poids sur la base du poids total de la composition d'encre pour jet d'encre, comprenant une quantité supérieure ou égale à environ 5 % et supérieure ou égale à environ 10 % en poids.

EXEMPLES

Abréviations

20

Abréviations et sources commerciales :

- IPDI = Diisocyanate d'isophorone
- HEMA = Méthacrylate de 2-hydroxyéthyle
- MMA = Méthacrylate de méthyle
- 25 • MAA = Acide méthacrylique
- AIBN = Azobisisobutyronitrile
- HQ = Hydroquinone
- EtOAc = Acétate d'éthyle
- EtOH = Éthanol
- 30 • IPA = 2-Propanol
- THF = Tétrahydrofurane
- KOH = Hydroxyde de potassium

- PEG600 = un polyéthylène glycol avec un poids moléculaire de 600 g/mol
- TMP = Triméthylolpropane
- SURFYNOL 465 = tensioactif non ionique de Air Products
- Fomrez 55-56 = polyester-diol ayant un indice d'hydroxyle d'environ 57 mg KOH/g (de Chemtura)

Exemple 1 : polyuréthane à terminaison HEMA I

10 À un réacteur cylindrique de 1 litre, équipé d'un contrôleur de température, un agitateur, un condenseur, et une ligne de gaz d'azote, sont ajoutés 150,4 g de Fomrez 55-56. Après chauffage du contenu à 80 °C sous azote, une solution limpide est obtenue ainsi. 22,2 g de IPDI sont
15 ensuite ajoutés au mélange goutte à goutte à l'aide d'un entonnoir compte-gouttes ou une seringue en plastique. La température de réaction est ensuite augmentée à environ 95 °C et maintenue pendant 4 heures. Ensuite, 150 ml de EtOAc et 2,8 ml de HEMA sont ajoutés lentement sous
20 agitation, respectivement. Une fois que l'ajout est terminé, le mélange de réaction est maintenu à environ 80 °C pendant 2,5 heures. À la fin, après l'ajout de 5,38 ml de EtOH, la réaction continue pendant une heure supplémentaire à 80 °C. Ce lot de solution de polymère
25 polyuréthane à terminaison HEMA est refroidi à température ambiante sous azote pour l'étape suivante. Ces polymères de polyuréthane fonctionnent en tant que noyau des particules de polymère noyau-enveloppe.

Exemple 2: polymère de polyuréthane-acrylate I

30 À la solution de polymère de polyuréthane à terminaison HEMA I de l'exemple 1, 150 ml de IPA est ajouté. La solution de mélange de polymère est ensuite chauffée à environ 80 °C. Parallèlement, un mélange de

19 ml de styrène, 9,2 ml de MMA, 59,5 ml de MAA, 3,13 g de AIBN, et 100 ml de IPA est préparé et soumis à barbotage d'azote. Ce mélange est ensuite ajouté à la solution de polymère goutte à goutte à l'aide d'un entonnoir compte-
5 gouttes en environ 2 heures à 80 °C. Une fois que l'ajout est terminé, la réaction continue pendant 3 heures supplémentaires. À la fin, 300 ml de THF sont ajoutés et la solution de polymère PU-acrylate est refroidie à
10 température ambiante. Ces polymères acrylique-styrène-acrylate fonctionnent en tant qu'enveloppe des particules de polymère noyau-enveloppe.

Exemple 3: particules de polymère noyau-enveloppe I (CSPP-I)

15 Sous agitation, 50 g de la solution de polymère de polyuréthane-acrylate I de l'exemple 2 sont dilués avec 181 ml de THF, suivis par l'ajout lent de 8,5 g de solution aqueuse de KOH à 20 % en poids. Quelques minutes plus tard, ce mélange est ajouté à environ 195 g d'eau sous agitation
20 rapide. Une solution laiteuse est obtenue sans aucun précipité solide visible. Le solvant est éliminé sous vide et la solution est ensuite filtrée sur des filtres de 1 µm. Une solution finale contenant des particules de polymère ayant une structure noyau-enveloppe est obtenue : 8,8 %
25 solide, taille de particule = 361 nm, AN = 150, rapport en poids noyau/enveloppe = 2/1. Ces dispersions restent stables à température ambiante pendant plusieurs mois. L'élimination d'eau de cette solution de particules de polymère par évaporation à température ambiante conduit à
30 la formation d'un film polymère transparent.

Exemple 4: polymère de polyuréthane à terminaison HEMA II

35 À un réacteur cylindrique de 1 litre, équipé d'un contrôleur de température, un agitateur, un condenseur, et

une ligne de gaz d'azote, sont ajoutés 150,4 g de Fomrez 55-56. Après chauffage du contenu à 80 °C sous azote, une solution limpide est obtenue ainsi. 22,2 g de IPDI sont ensuite ajoutés au mélange goutte à goutte à l'aide d'un entonnoir compte-gouttes ou une seringue en plastique. La température de réaction est ensuite augmentée à environ 95 °C et maintenue pendant 4 heures. Ensuite, 300 ml de EtOAc, 11,2 ml de HEMA, et 0,102 g de HQ sont ajoutés lentement sous agitation, respectivement. Une fois que l'ajout est terminé, le mélange de réaction est maintenu à environ 80 °C pendant environ 4 heures. À la fin, après l'ajout de 5,38 ml de EtOH, la réaction continue pendant une heure supplémentaire à 80 °C. Ce lot de solution de polymère de polyuréthane à terminaison HEMA est refroidi à température ambiante sous azote pour l'étape suivante. Ces polymères de polyuréthane fonctionnent en tant que noyau des particules de polymère noyau-enveloppe.

Exemple 5 : polymère de polyuréthane-acrylate II

La moitié de la solution de polymère de polyuréthane à terminaison HEMA II de l'exemple 4 est utilisée pour la préparation de polymère de polyuréthane-acrylate II. Après l'ajout de 50 ml de IPA, la solution de mélange de polymère est ensuite chauffée à environ 75 °C. Parallèlement, un mélange de 9,0 ml de styrène, 26,3 ml de MMA, 8,11 ml de MAA, 1,384 g de AIBN, et 30 ml de IPA est préparé et soumis à barbotage d'azote. Ce mélange est ensuite ajouté à la solution de polymère goutte à goutte à l'aide d'un entonnoir compte-gouttes en environ 1,5 heure à 75 °C. Une fois que l'ajout est terminé, la réaction continue pendant 4 heures supplémentaires. À la fin, la solution de polymère de polyuréthane-acrylate est refroidie à température ambiante. De tels polymères d'acrylique-styrène-acrylate fonctionnent en tant qu'enveloppe des particules de polymère noyau-enveloppe.

Exemple 6 : particules de polymère noyau-enveloppe II
(CSPP-II)

Sous agitation, 50 g de la solution de polymère de polyuréthane-acrylate de l'exemple 5 sont dilués avec 275 ml de THF, suivis par l'ajout lent de 9,5 g de solution aqueuse de KOH à 10 % en poids. Quelques minutes plus tard, ce mélange est ajouté à environ 270 g d'eau sous agitation rapide. Une solution laiteuse est obtenue sans précipité solide visible. Le solvant est éliminé sous vide et la solution est ensuite filtrée sur des filtres de 1 µm. Une solution finale contenant des particules de polymère ayant une structure noyau-enveloppe est obtenue: 9,0 % de solide, taille de particule = 294 nm, AN = 43, rapport en poids noyau/enveloppe = 2/1. Ces dispersions restent stables à température ambiante pendant plusieurs mois. L'élimination d'eau de cette solution de particules de polymère par évaporation à température ambiante conduit à la formation d'un film polymère transparent.

Exemple 7: polymère de polyuréthane à terminaison HEMA
III

À un réacteur cylindrique de 1 litre, équipé d'un contrôleur de température, un agitateur, un condenseur, et une ligne de gaz d'azote, sont ajoutés 130,3 g de Fomrez 55-56. Après chauffage du contenu à 80 °C sous azote, une solution limpide est obtenue ainsi. 22,2 g de IPDI sont ensuite ajoutés au mélange goutte à goutte à l'aide d'un entonnoir compte-gouttes ou une seringue en plastique. La température de réaction est ensuite augmentée à environ 95 °C et maintenue pendant 4 heures. Ensuite, 250 ml de EtOAc, 15,64 ml de HEMA, et 0,142 g de HQ sont ajoutés lentement sous agitation, respectivement. Une fois que l'ajout est terminé, le mélange de réaction est maintenu à environ 80 °C pendant environ 4 heures. À la fin, après l'ajout de 11,8 ml de n-butanol, la réaction continue pendant une heure supplémentaire à 80 °C. Ce lot de

solution de polymère de polyuréthane à terminaison HEMA est refroidi à température ambiante sous azote pour l'étape suivante. De tels polymères de polyuréthane fonctionnent en tant que polymères de noyau de particules de polymère
5 noyau-enveloppe.

Exemple 8: Polymère de polyuréthane-acrylate III

La moitié de la quantité de la solution de polymère de polyuréthane à terminaison HEMA III de l'exemple 7 est
10 utilisée pour la préparation de polymère de polyuréthane-acrylate III. Après l'ajout de 50 ml de IPA, la solution de mélange de polymère est ensuite chauffée à environ 75 °C. Parallèlement, un mélange de 7,4 ml de styrène, 19,3 ml de MMA, 8,62 ml de MAA, 1,142 g de AIBN, et 40 ml de IPA est
15 préparé et soumis à barbotage d'azote. Ce mélange est ensuite ajouté à la solution de polymère goutte à goutte à l'aide d'un entonnoir compte-gouttes en environ 1,5 heure à 75 °C. Une fois que l'ajout est terminé, la réaction continue pendant 4 heures supplémentaires. À la fin, la
20 solution de polymère de polyuréthane-acrylate est refroidie à température ambiante. De tels polymères d'acrylique-styrène-acrylate fonctionnent en tant que polymères d'enveloppe de particules de polymère noyau-enveloppe.

Exemple 9 : Particules de polymère noyau-enveloppe III (CSPP-III)

Sous agitation, 50 g de la solution de polymère de polyuréthane-acrylate de l'exemple 8 sont dilués avec 204 ml de THF, suivis par l'ajout lent de 9,68 g de
30 solution aqueuse de KOH à 10 % en poids. Quelques minutes plus tard, ce mélange est ajouté à environ 214 g d'eau sous agitation rapide. Une solution laiteuse est obtenue sans précipité solide visible. Le solvant est éliminé sous vide et la solution est ensuite filtrée sur des filtres de 1 µm.
35 Une solution finale contenant des particules de polymère

ayant une structure noyau-enveloppe est obtenue : 9,3 % de solide, taille de particule = 192 nm, AN = 56, rapport en poids noyau/enveloppe = 2/1. Ces dispersions restent stables à température ambiante pendant plusieurs mois.

- 5 L'élimination d'eau de cette solution de particules de polymère par évaporation à température ambiante conduit à la formation d'un film polymère transparent.

10 **Exemple 10 : détermination du rapport en poids noyau/enveloppe**

Le rapport en poids noyau/enveloppe est déterminé sur la base de la quantité de polymère de noyau, qui est égale au poids total de l'ensemble des composants utilisés dans la préparation de polyuréthane, et celle du polymère d'enveloppe, qui est égale au poids total de l'ensemble des monomères utilisés dans la préparation de polymères d'acrylate.

20 **Exemple 11 : détermination de l'indice d'acide de particules de polymère noyau-enveloppe**

Pour les particules de polymère ayant une structure noyau-enveloppe, son indice d'acide (AN) est calculé en utilisant les quantités de monomère contenant un acide, qui est utilisé pour stabiliser les particules de polymère finales dans l'eau, sur la base de l'équation suivante :

AN = moles de monomère contenant un acide x 56,1 mg KOH x 1000 / (la masse totale (g) de monomères utilisés pour la préparation de PU et de monomères utilisés pour la préparation de polymères d'acrylate).

30

Exemple comparatif A : particules de polymère B (PP-A)

NeoRezTM R551 est un polyuréthane aqueux de polyéther aliphatique de DSM Coating Resins Inc. L'élimination d'eau de cette solution de particules de polymère par évaporation

à température ambiante conduit à la formation d'un film polymère transparent.

Exemple comparatif B : particules de polymère B (PP-B)

5 Neocryl™ A-1127 est une émulsion d'acrylique aqueuse de DSM Coating Resins Inc. et a une température de transition vitreuse de -18 °C et une MFFT de 7 °C. L'élimination d'eau de cette solution de particules de polymère par évaporation à température ambiante conduit à
10 la formation d'un film polymère transparent.

Exemple comparatif C : particules de polymère C (PP-C)

Neocryl™ A-2092 est une émulsion aqueuse d'acrylique-styrène de DSM Coating Resins Inc. et a une température de
15 transition vitreuse de 8 °C et une MFFT de 6 °C. L'élimination d'eau de cette solution de particules de polymère par évaporation à température ambiante conduit à la formation d'un film polymère transparent.

20 **Exemple comparatif D : particules de polymère D (PP-D)**

Neopac™ E200 est une émulsion aqueuse d'uréthane-acrylique de DSM Coating Resins Inc. et a une MFFT inférieure à 0 °C. Elle a une structure noyau/enveloppe, dans laquelle l'acrylate est le polymère de noyau et
25 l'uréthane est le polymère d'enveloppe. L'élimination d'eau de cette solution de particules de polymère par évaporation à température ambiante conduit à la formation d'un film polymère transparent.

30 **Exemple comparatif E : particules de polymère E (PP-E)**

Neopac™ E125 est une émulsion aqueuse d'uréthane-acrylique de DSM Coating Resins Inc. et a une MFFT inférieure à 10 °C. Elle a une structure noyau/enveloppe,

dans laquelle l'acrylate forme le polymère de noyau et l'uréthane forme le polymère d'enveloppe. L'élimination d'eau de cette solution de particules de polymère par évaporation à température ambiante conduit à la formation d'un film polymère transparent.

Exemple comparatif F : particules de polymère F (PP-F)

Hybridur® 570 est un polymère hybride acrylique-uréthane de Air Products et a une MFFT inférieure à 10 °C. Ses particules de polymère ont une structure noyau/enveloppe, dans laquelle l'acrylate forme le polymère de noyau et l'uréthane forme le polymère d'enveloppe. L'élimination d'eau de cette solution de particules de polymère par évaporation à température ambiante conduit à la formation d'un film polymère transparent.

Exemple comparatif G : particules de polymère G (PP-G)

Préparation de polymère de polyuréthane à terminaison par groupe non vinylique G :

À un réacteur cylindrique de 1 litre, équipé d'un contrôleur de température, un agitateur, un condenseur, et une ligne de gaz d'azote, sont ajoutés 150,4 g de Fomrez 55-56. Après chauffage du contenu à 80 °C sous azote, une solution limpide est obtenue ainsi. 22,2 g de IPDI sont ensuite ajoutés au mélange goutte à goutte à l'aide d'un entonnoir compte-gouttes ou une seringue en plastique. La température de réaction est ensuite augmentée à environ 95 °C et maintenue pendant 4 heures. Ensuite, 200 ml de EtOAc et 5,38 ml d'éthanol sont ajoutés lentement sous agitation, respectivement. Une fois que l'ajout est terminé, le mélange de réaction est maintenu à environ 80 °C pendant environ 4 heures. Ce lot de solution de polymère de polyuréthane à terminaison par groupe non vinylique est refroidi à température ambiante sous azote pour l'étape suivante. Ces polymères de polyuréthane

fonctionnent en tant que polymères de noyau de particules de polymère formées ultérieurement.

Préparation de polymère de polyuréthane/acrylate G

5 La solution de polymère de polyuréthane à terminaison par groupe non vinylique G est utilisée pour la préparation de polymère PU/acrylate G. Après l'ajout de 100 ml de IPA, la solution de mélange de polymère est ensuite chauffée à environ 75 °C. Parallèlement, un mélange de 18,3 ml de
10 styène, 26,6 ml de MMA, 41 ml de MAA, 2,93 g de AIBN, et 100 ml de IPA est préparé et soumis à barbotage d'azote. Ce mélange est ensuite ajouté à la solution de polymère goutte à goutte à l'aide d'un entonnoir compte-gouttes en environ 2 heures à 75 °C. Une fois que l'ajout est terminé, la
15 réaction continue pendant 3 heures supplémentaires. À la fin, la solution de polymère de polyuréthane/acrylate est refroidie à température ambiante. De tels polymères d'acrylique-styrène-acrylate fonctionnent en tant que polymères d'enveloppe de particules de polymère noyau-
20 enveloppe.

Préparation de particules de polymère G (PP-G)

 Sous agitation, 50 g de la solution de polymère de polyuréthane/acrylate obtenue ci-dessus sont dilués avec
25 153 ml de THF, suivis par l'ajout lent de 15 g de solution aqueuse de KOH à 10 % en poids. Quelques minutes plus tard, ce mélange est ajouté à environ 170 g d'eau sous agitation rapide. Une solution laiteuse est obtenue sans précipité solide visible, puis le solvant est éliminé sous vide. Une
30 solution finale contenant des particules de polymère ayant une structure noyau-enveloppe est obtenue : taille de particule = 2460 nm, AN = 107, rapport en poids noyau/enveloppe = 2/1. Ce lot de dispersions de particules de polymère devient rapidement instable à température

ambiante, des précipités de polymère étant observés au fond du récipient d'échantillon.

Exemple 12 : dispersion de noir de carbone

5 Dans cet exemple, le pigment utilisé est un noir de carbone modifié (c'est-à-dire, un noir de carbone lié à au moins un groupe organique), dans lequel le groupe organique comprend au moins un groupe acide bisphosphonique géminé ou un sel de celui-ci. Ce pigment modifié peut être
10 préparé, par exemple, en utilisant la procédure décrite dans la publication de demande de brevet U.S. n° 20070100024.

Exemple 13 : compositions d'encre

15 Les particules de polymère CSPP I, II, et III, et les particules de polymère comparatives PP A-G sont utilisées en tant qu'additifs dans des formulations d'encre. Le tableau 1 présente des composants de formulations d'encre (Encres I-V) contenant CSPP I, II, et III. Le tableau 2
20 présente les composants de formulations d'encre comparatives (Encres comp. I-VI) contenant les particules de polymère comparatives. Les quantités répertoriées sont en pour cent en poids de la composition d'encre finale. Les dispersions de pigment et les particules de polymère sont
25 spécifiées sur une base de matière solide.

Tableau 1

Composant	Encre I	Encre II	Encre III	Encre IV	Encre V
Dispersion de noir (pigment)	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %
CSPP-I	1 %				
CSPP-II		1 %			
CSPP-III			1 %		
CSPP-III				2 %	
CSPP-III					3 %
Glycérol	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %
PEG600	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %
TMP	3 %	3 %	3 %	3 %	3 %
Surfynol® 465	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %
Eau	Complé- ment	Complé- ment	Complé- ment	Complé- ment	Complé- ment

Tableau 2

Composant	Encre comp. I	Encre comp. II	Encre comp. III	Encre comp. IV	Encre comp. V	Encre comp. VI
Dispersion de noir (pigment)	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %
PP-A	1 %					
PP-B		1 %				
PP-C			1 %			
PP-D				1 %		
PP-E					1 %	
PP-F						1 %
Glycérol	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %
PEG600	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %
TMP	3 %	3 %	3 %	3 %	3 %	3 %
Surfynol® 465	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %
Eau	complé- ment	complé- -ment	complé- -ment	complé- -ment	complé- -ment	complé- -ment

Évaluation d'encre

Les compositions d'encre pour jet d'encre des
5 tableaux 1 et 2 sont évaluées comme suit.

Les compositions d'encre pour jet d'encre sont imprimées sur du papier en utilisant une imprimante à jet d'encre thermique Canon iP4000. Chaque composition d'encre

pour jet d'encre est chargée dans une cartouche compatible Canon (commercialisée par Inkjet Warehouse) et imprimée avec les réglages d'imprimante suivants : qualité d'impression : haute ; papier normal ; niveaux de gris ; et aucune option photo sélectionnée. Les images sont imprimées sur du papier pour impression multifonction Hewlett-Packard (HPMP) et du papier normal Xerox 4200. Les propriétés d'impression des images imprimées résultantes sont mesurées à différents temps après impression (en particulier 5 minutes et 24 heures).

La densité optique (DO) des images imprimées est mesurée en utilisant un spectrophotomètre SpectroEye Gretag ou X-rite 938. Pour les deux instruments, les réglages suivants sont utilisés : illumination à D65, observateur standard 2 degrés, densité DIN standard, base de blanc réglée sur Abs, et aucun filtre. Les résultats sont exprimés sous la forme d'une moyenne de valeurs DO sur ces deux papiers. Pour chaque papier, la valeur de DO est présentée sous la forme d'une moyenne d'au moins trois mesures de densité optique effectuées à deux coins, et au centre d'une page.

La résistance à la bavure (c'est-à-dire, la tenue à la bavure) est mesurée dans un test de bavure par surlignage (également appelé test de durabilité) en utilisant un surligneur jaune Sharpie ACCENT n° 25025 comme suit. Un passage unique ou un double passage (deux passages l'un au-dessus de l'autre) du surligneur sur une partie non imprimée du papier est effectué pour établir une valeur de référence. Un autre passage simple ou double est ensuite effectué de part et d'autre de quatre bandes de 2 mm de largeur imprimées à 3 mm d'écart. En utilisant le SpectroEye, la valeur de densité optique (DO) adjacente à la région imprimée pour chaque passage du surligneur est mesurée, ainsi que la valeur de DO de référence. La différence entre la valeur de DO de référence et la valeur de DO mesurée adjacente à la zone imprimée (ΔDO) est la valeur de tenue à la bavure. Généralement, les valeurs de

ADO sont enregistrées pour les essais de simple passage 5 minutes après impression et double passage 24 heures après impression. Présentement, un essai de simple passage 5 minutes après impression et un essai de double passage à 24 heures après impression sont appelés Essai de tenue à la bavure I et Essai de tenue à la bavure II, respectivement. Les résultats de ces deux essais sont classés comme suit :

- A = pas ou peu de bavure observée (c'est-à-dire, lorsque les deux valeurs de ΔDO ne sont pas supérieures à 0,03, les deux valeurs ΔDO étant mesurées à partir d'un seul passage à 5 minutes après impression ou un double passage à 24 heures après impression sur des papiers HPMP et Xerox 4200) ; et

- B = une faible quantité de bavure est observée (c'est-à-dire, lorsqu'au moins une des deux valeurs de ΔDO reste hors des spécifications pour la classe A et la classe C, les deux valeurs ΔDO étant mesurées à partir d'un seul passage à 5 minutes après impression ou un double passage à 24 heures après impression sur des papiers HPMP et Xerox 4200) ; et

- C = une bavure notable est observée (c'est-à-dire, lorsque les deux valeurs de ΔDO ne sont pas inférieures à 0,15, les deux valeurs ΔDO étant mesurées à partir d'un seul passage à 5 minutes après impression ou un double passage à 24 heures après impression sur des papiers HPMP et Xerox 4200).

Pour chaque composition d'encre pour jet d'encre, son aptitude au jet est évaluée par le test d'impression décrit comme suit :

Chaque composition d'encre pour jet d'encre est imprimée en utilisant une imprimante à jet d'encre thermique Canon iP4000 pour générer 10 pages de blocs noirs pleins (c'est-à-dire, avec 100 % de couverture d'encre) (taille : 6,5 pouces x 9,5 pouces, soit 16,51 x 24,13cm) avec les réglages d'imprimante suivants : qualité d'impression : normale ; papier normal ; échelle de gris ;

et aucune option photo sélectionnée. Les images sont imprimées sur du papier HPMP. Ces 10 pages d'impression noire pleine sont évaluées comme suit :

- Bon = Pas ou peu de défauts ;
- 5 • Passable = Lignes manquantes sur la plupart des 10 pages ;
- Médiocre = Nombreuses lignes manquantes sur la plupart de ces 10 pages ; et
- Mauvais = L'encre ne peut pas être imprimée avec
10 l'imprimante Canon iP4000.

Les résultats de performances d'impression sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3

Encres	% en poids de particules de polymère	particule de polymère	DO	Essai de jet	Essai de tenue à la bavure I	Essai de tenue à la bavure II
Encre I	1	noyau PU/ enveloppe acrylate	1,37	Bon	B	B
Encre II	1		1,37	Bon	B	B
Encre III	1		1,30	Bon	A	B
Encre IV	2		1,38	Bon	A	A
Encre V	3		1,29	Bon	A	A
Encre comp. I	1	PU seul	pas de valeur*	Mauvais	pas de classement*	pas de classement*
Encre comp. II	1	poly-acrylate seul	pas de valeur*	Mauvais	pas de classement*	pas de classement*
Encre comp. III	1		pas de valeur*	Mauvais	pas de classement*	pas de classement*
Encre comp. IV	1	noyau acrylate / enveloppe PU	pas de valeur*	Mauvais	pas de classement*	pas de classement*
Encre comp. V	1		pas de valeur*	Mauvais	pas de classement*	pas de classement*
Encre comp. VI	1		pas de valeur*	Mauvais	pas de classement*	pas de classement*

* Étant donné qu'un tel exemple ne peut pas être imprimé avec l'imprimante iP4000, la mesure de DO et les
5 essais de tenue à la bavure n'ont pas pu être effectués.

Comme il apparaît à partir des résultats présentés dans le tableau 3, les encres d'impression à jet d'encre des exemples d'encre I à V, qui comprennent des particules de polymère ayant un noyau de polyuréthane et une enveloppe de polyacrylate, présentent d'excellentes performances d'aptitude au jet, une densité optique élevée, et une résistance à la bavure améliorée. Dans ces exemples d'encre I à V, les quantités de particules de polymère varient de 1 % en poids à 3 % en poids. Par contre, les encres d'impression à jet d'encre des exemples d'encre comparatifs I à VI, qui contiennent 1 % en poids de particules de polymère avec du polyuréthane seul, du polyacrylate seul, ou une structure de noyau de polyacrylate et d'enveloppe de polyuréthane, ne peuvent pas être imprimées. De plus, les particules de polymère noyau-enveloppe préparées par copolymérisation de polyuréthane à terminaison par groupe non vinylique et de monomères à insaturation éthylénique (c'est-à-dire, PP-G) ne sont pas stables sur le plan colloïdal, même à température ambiante.

L'utilisation des termes « un » et « une » et « le/la » doit être considérée comme comprenant à la fois les formes au singulier et au pluriel, sauf indication contraire présentement ou clairement contredit par le contexte. Les termes « comprenant », « ayant », « contenant » doivent être considérés comme des termes ouverts (c'est-à-dire, signifiant « comprenant, mais non limité à ») sauf indication contraire. La mention de plages de valeurs présentement est exclusivement destinée à servir de procédé abrégé pour faire référence individuellement à chaque valeur séparée située dans la plage, sauf indication contraire présentement, et chaque valeur séparée est incorporée dans la spécification comme si elle étant individuellement mentionnée présentement. Tous les procédés présentement décrits peuvent être conduits dans un ordre adapté quelconque, sauf indication contraire présentement ou

autrement contredit clairement par le contexte.
L'utilisation de l'un quelconque et de tous les exemples,
ou d'un terme exemplaire (par exemple, « tel que »)
présentement décrit, est destiné exclusivement à mieux
5 illustrer l'invention et ne constitue pas une limitation de
celle-ci.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un matériau noyau-enveloppe particulaire, comprenant,

- 5 la réaction d'un polyuréthane à terminaison vinyle avec des monomères à insaturation éthylénique choisis parmi des acryliques et des acrylates, dans lequel le polyuréthane à terminaison vinyle a la formule :



- 10 dans laquelle R₁ est choisi parmi l'hydrogène, des alkyles et des aryles, et X comprend un lieur uréthane dans lequel le polyuréthane à terminaison vinyle est le produit de réaction d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison NCO et de monomères à insaturation éthylénique
- 15 contenant hydroxyle, et la réaction est conduite dans un solvant organique pour former une solution contenant le produit de réaction, et le procédé comprend en outre l'exposition du produit de réaction à une solution aqueuse de manière à causer l'auto-assemblage du matériau noyau-
- 20 enveloppe.

2. Procédé de fabrication d'un matériau particulaire de la revendication 1, dans lequel le rapport en poids noyau:enveloppe est dans la plage de 4:1 à 1:1.

3. Procédé de fabrication d'un matériau
- 25 particulaire de la revendication 1 ou 2, dans lequel le noyau a une T_g (température de transition vitreuse) inférieure ou égale à 50 °C.

4. Procédé de fabrication d'un matériau
- 30 particulaire de la revendication 1 ou 2, dans lequel le noyau a une T_g inférieure ou égale à 40 °C.

5. Procédé de fabrication d'un matériau particulaire de la revendication 1 ou 2, dans lequel le noyau a une T_g inférieure ou égale à 30 °C.

6. Procédé de fabrication d'un matériau particulaire de la revendication 1 ou 2, dans lequel le noyau a une Tg inférieure ou égale à 20 °C.

5 7. Procédé de fabrication d'un matériau particulaire de l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'enveloppe a une Tg d'au moins 20 °C.

8. Procédé de fabrication d'un matériau particulaire de l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'enveloppe a une Tg d'au moins 25 °C.

10 9. Procédé de fabrication d'un matériau particulaire de l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'enveloppe a une Tg d'au moins 30 °C.

10. Procédé de fabrication d'un matériau particulaire de l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel la Tg de l'enveloppe est supérieure à la Tg du noyau.

11. Procédé de fabrication d'un matériau particulaire de l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel la Tg de l'enveloppe est supérieure d'au moins 10 °C à la Tg du noyau.

12. Procédé de fabrication d'un matériau particulaire de l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel la Tg de l'enveloppe est d'au moins 30 °C et la Tg du noyau est inférieure à 30 °C.

25 13. Procédé de fabrication d'un matériau particulaire de l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel la Tg de l'enveloppe est d'au moins 25 °C et la Tg du noyau est inférieure à 25 °C.

30 14. Procédé de fabrication d'un matériau particulaire de l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le noyau comprend un polyuréthane réticulé.

15. Procédé de fabrication d'un matériau particulaire de l'une quelconque des revendications 1 à

12, dans lequel le noyau comprend un polyuréthane linéaire.

16. Procédé de fabrication d'un matériau
particulaire de l'une quelconque des revendications 1 à
5 12, dans lequel le noyau comprend un polyuréthane ramifié.

17. Procédé de fabrication d'un matériau
particulaire de l'une quelconque des revendications 1 à
12, dans lequel le noyau comprend un polyuréthane greffé.

18. Procédé de fabrication d'un matériau
10 particulaire de l'une quelconque des revendications 1 à
17, dans lequel l'enveloppe comprend un polyacrylate
réticulé.

19. Procédé de fabrication d'un matériau
particulaire de l'une quelconque des revendications 1 à
15 17, dans lequel l'enveloppe comprend un polyacrylate
linéaire.

20. Procédé de fabrication d'un matériau
particulaire de l'une quelconque des revendications 1 à
17, dans lequel l'enveloppe comprend un polyacrylate
20 ramifié.

21. Procédé de fabrication d'un matériau
particulaire de l'une quelconque des revendications 1 à
17, dans lequel l'enveloppe comprend un polyacrylate
greffé.

22. Procédé de fabrication d'un matériau
25 particulaire de l'une quelconque des revendications 1 à
21, dans lequel le noyau est lié de façon covalente à
l'enveloppe.

23. Procédé de la revendication 1, dans lequel la
30 réaction est conduite en présence d'un initiateur
radicalaire.

24. Procédé de la revendication 1, dans lequel la
réaction est conduite par polymérisation en solution ou
polymérisation en émulsion.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- ☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Le demandeur a maintenu les revendications.
- ☒ Le demandeur a modifié les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- ☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- ☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- ☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 7569650 B2 (GANAPATHIAPPAN SIVAPACKIA [US])
04 août 2009 (2009-08-04)

US 5494980 A (BUTER ROELOF [NL] ET AL.)
27 février 1996 (1996-02-27)

US 2012225968 A1 (NAKANO TOMOHITO [JP] ET AL.)
06 septembre 2012 (2012-09-06)

US 5990202 A (NGUYEN KHE C [US] ET AL.)
23 novembre 1999 (1999-11-23)

WO 2008141972 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL])
27 novembre 2008 (2008-11-27)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT