

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 014 884

②1 N° d'enregistrement national : **14 62546**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 67/00** (2013.01), C 08 L 75/04, C 09 D 11/326,
C 08 K 5/04, 5/17, 5/42, 5/52, 5/09, B 32 B 27/36, 27/40

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② **Date de dépôt** : 16.12.14.

⑫③ **Priorité** : 17.12.13 US 61916859; 30.05.14 US
62005149; 16.06.14 US 62012541.

⑫④ **Date de mise à la disposition du public de la
demande** : 19.06.15 Bulletin 15/25.

⑫⑤ **Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire** : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑫⑥ **Références à d'autres documents nationaux
apparentés** :

Demande(s) d'extension :

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

⑦② **Inventeur(s)** : XU JINQI et SHAKHNOVICH ALEXAN-
DER I..

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

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

⑤④ **COMPOSITES DE PIGMENT COMPRENANT DES SYNERGISTES ET DES REVETEMENTS DE POLYMERES.**

⑤⑦ La présente invention concerne des particules compo-
sites comprenant: un pigment; au moins un synergiste io-
nique adsorbé sur la surface du pigment; et au moins un
polymère ionique revêtant la surface du pigment compre-
nant l'au moins un synergiste, dans lesquelles l'au moins un
synergiste et l'au moins un polymère ont des charges oppo-
sées, et dans lesquelles, dans le composite, la charge totale
de l'au moins un polymère est supérieure à la charge totale
de l'au moins un synergiste. L'invention concerne égale-
ment des dispersions et des compositions d'encre pour jet
d'encre comprenant les particules composites.

FR 3 014 884 - A1



Domaine de l'invention

On divulgue ici des composites de pigment auto-dispersibles, et des dispersions et des compositions d'encre pour jet d'encre comprenant de tels composites.

5 Arrière-plan

Les pigments ne sont généralement pas facilement dispersibles dans l'eau et la plupart des solvants. Il y a eu beaucoup d'efforts dans le développement de systèmes dispersants pour obtenir des dispersions de pigment stables
10 afin de rendre les pigments utiles pour des applications telles qu'une impression par jet d'encre, y compris l'addition d'agents dispersants externes ou une modification du pigment pour les rendre auto-dispersible. Toutefois, avec l'utilisation croissante et la diversité
15 des applications requérant de tels pigments, par exemple l'impression à grande vitesse, l'impression sur divers substrats, on a encore besoin de développer de nouvelles compositions pour des dispersions de pigment stables.

Résumé

20 Un mode de réalisation met à disposition des particules composites comprenant :

un pigment ;

au moins un synergiste ionique adsorbé sur la surface du pigment ; et

25 au moins un polymère ionique revêtant la surface du pigment comprenant l'au moins un synergiste,

dans lesquelles l'au moins un synergiste et l'au moins un polymère ont des charges opposées, et

30 dans lesquelles, dans le composite, la charge totale de l'au moins un polymère est supérieure à la charge totale de l'au moins un synergiste.

Selon une variante de réalisation, le revêtement comprend l'au moins un polymère revêtant partiellement le pigment.

35 Selon une autre variante de réalisation, le revêtement comprend l'au moins un polymère encapsulant le pigment.

L'au moins un synergiste est anionique et l'au moins

un polymère est cationique.

Selon une variante de réalisation, l'au moins un synergiste est cationique et l'au moins un polymère est anionique.

5 L'au moins un synergiste ionique est choisi parmi les sels d'acides carboxyliques, d'acides sulfoniques, d'acides phosphoniques, d'hydroxyles, et d'amines.

Les particules ont une granulométrie moyenne située dans la plage allant de 50 nm à 600 nm.

10 En variante, les particules ont une granulométrie moyenne située dans la plage allant de 50 nm à 400 nm.

Selon encore une variante, les particules ont une granulométrie moyenne située dans la plage allant de 50 nm à 200 nm.

15 Dans ces particules, le pigment est un pigment organique.

Dans ces particules, l'au moins un polymère ionique est choisi parmi les sels d'acides carboxyliques, d'acides sulfoniques, d'acides phosphoniques, d'hydroxyles, et
20 d'amines.

Dans ces particules, l'au moins un polymère est anionique et est choisi parmi les polymères à base d'acrylate, les polyuréthanes, et les polyesters.

25 Dans ces particules, l'au moins un polymère a un indice d'acide d'au moins 20, et l'au moins un polymère est choisi parmi les polyuréthanes.

Selon une autre variante de réalisation, dans ces particules, l'au moins un polymère a un indice d'acide d'au moins 50, et l'au moins un polymère est choisi parmi les
30 polymères à base d'acrylate.

Dans ces particules, le rapport en poids synergiste/pigment est situé dans la plage allant de 0,01 à 0,5.

35 Dans ces particules, le rapport en poids polymère/pigment est situé dans la plage allant de 0,01 à 3.

Dans ces particules, le pigment et l'au moins un

synergiste ont au moins un groupe ionique rattaché.

Dans ces particules, l'au moins un synergiste est un dérivé du pigment.

5 Dans ces particules, le pigment et l'au moins un synergiste sont des dérivés du même chromophore.

L'invention vise également une dispersion comprenant les particules composites ci-dessus décrites.

10 Dans cette dispersion, suite à un vieillissement à 60°C pendant 7 jours, la granulométrie moyenne des particules composites augmente d'au plus 200 % de la granulométrie moyenne initiale.

15 En variante, dans cette dispersion, suite à un vieillissement à 60°C pendant 7 jours, la granulométrie moyenne des particules composites augmente d'au plus 100 % de la granulométrie moyenne initiale.

Selon une autre variante, dans cette dispersion, suite à un vieillissement à 60°C pendant 7 jours, la granulométrie moyenne des particules composites augmente d'au plus 50 % de la granulométrie moyenne initiale.

20 Selon encore une autre variante, dans cette dispersion, suite à un vieillissement à 60°C pendant 7 jours, la viscosité de la dispersion augmente d'au plus 100 % de la viscosité initiale.

25 Selon toujours une autre variante, dans cette dispersion, suite à un vieillissement à 60°C pendant 7 jours, la viscosité de la dispersion augmente d'au plus 50 % de la viscosité initiale.

30 Dans cette dispersion, le pigment est présent dans la dispersion en une quantité située dans la plage allant de 1 % à 30 %.

L'invention vise également une composition d'encre pour jet d'encre comprenant les particules composites, telles que décrites précédemment, dans un véhicule liquide.

35 Dans cette composition d'encre pour jet d'encre, le véhicule liquide est un véhicule aqueux.

Cette composition d'encre pour jet d'encre comprenant la dispersion telle que définie précédemment.

Un autre mode de réalisation met à disposition une dispersion comprenant :

un pigment phtalocyanine de cuivre ; et

5 un additif phtalocyanine de cuivre modifié présent en une quantité d'au moins 3 % en poids par rapport au poids total du pigment, l'additif étant capable de disperser le pigment dans une solution aqueuse,

dans laquelle l'additif phtalocyanine de cuivre modifié comprend au moins un substituant choisi parmi
10 $-\text{[SO}_3\text{]}^- \text{X}^+$, $-\text{[CO}_2\text{]}^- \text{X}^+$, $-\text{[CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{]}^+ \text{Y}^-$, $-\text{[CH}_2\text{NH(CH}_2\text{)}_n\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{]}^+ \text{Y}^-$,
et $-\text{[SO}_2\text{NH(CH}_2\text{)}_n\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{]}^+ \text{Y}^-$, et

dans laquelle X^+ est choisi parmi l'hydrogène, un métal alcalin, l'ammonium, et un alkylammonium ; $n = 1-6$; R^1 , R^2
15 et R^3 sont indépendamment choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyle et cycloalkyle en C_5 à C_6 ; et Y^- est indépendamment choisi parmi le chlorure, le bromure, le sulfate, l'hydrosulfate, l'acétate, le propionate, et un alkylsulfonate en C_1 à C_6 .

Dans cette dispersion, l'additif phtalocyanine de cuivre modifié est présent en une quantité située dans la
20 plage allant de 3 % à 8 % en poids par rapport au poids total du pigment.

Selon une variante, dans cette dispersion, l'additif phtalocyanine de cuivre modifié est présent en une quantité
25 située dans la plage allant de 3 % à 5 % en poids par rapport au poids total du pigment.

Dans cette dispersion, R^1 , R^2 et R^3 sont indépendamment choisis parmi l'hydrogène, les alkyles en C_1 à C_{12} , et les cycloalkyles en C_5 à C_6 .

30 Dans cette dispersion, l'additif phtalocyanine de cuivre modifié a 1-4 substituants.

L'invention vise également une composition d'encre pour jet d'encre obtenue à partir de la dispersion telle qu'elle vient d'être définie précédemment.

35 Un autre mode de réalisation met à disposition un procédé pour fabriquer des particules composites, comprenant :

la combinaison d'un pigment avec au moins un synergiste ionique adsorbé sur la surface du pigment ;

le revêtement de la surface du pigment comprenant l'au moins un synergiste avec au moins un polymère ionique,

5 dans lequel l'au moins un synergiste et l'au moins un polymère ont des charges opposées, et

dans lequel, dans le composite, la charge totale de l'au moins un polymère est supérieure à la charge totale de l'au moins un synergiste.

10 L'invention vise enfin un procédé pour préparer une dispersion, comprenant :

la combinaison d'un pigment phtalocyanine de cuivre et d'un additif phtalocyanine de cuivre modifié présent en une quantité d'au moins 3 % en poids par rapport au poids total du pigment,

15 dans lequel l'additif phtalocyanine de cuivre modifié comprend au moins un substituant choisi parmi $-\text{[SO}_3\text{]}^-\text{X}^+$, $-\text{[CO}_2\text{]}^-\text{X}^+$, $-\text{[CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{]}^+\text{Y}^-$, $-\text{[CH}_2\text{NH(CH}_2\text{)}_n\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{]}^+\text{Y}^-$, et $-\text{[SO}_2\text{NH(CH}_2\text{)}_n\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{]}^+\text{Y}^-$,

20 dans lequel X^+ est choisi parmi l'hydrogène, un métal alcalin, l'ammonium, et un alkylammonium ; $n = 1-6$; R^1 , R^2 et R^3 sont indépendamment choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyle et cycloalkyle en C_5 à C_6 ; et Y^- est indépendamment choisi parmi le chlorure, le bromure, le sulfate, l'hydrosulfate, l'acétate, le propionate, et un alkylsulfonate en C_1 à C_6 , et

la dispersion du pigment phtalocyanine de cuivre dans une solution aqueuse.

30 Selon ce procédé, l'additif phtalocyanine de cuivre modifié est présent en une quantité située dans la plage allant de 3 % à 8 % en poids par rapport au poids total du pigment.

35 Selon ce procédé, la viscosité ou la granulométrie de la dispersion suite à un vieillissement à la chaleur pendant 6 semaines à 60°C ne change pas de plus de 20 % par rapport à la viscosité de la dispersion au moment de la dispersion.

Selon une variante de ce procédé, la viscosité ou la granulométrie de la dispersion suite à un vieillissement à la chaleur pendant 6 semaines à 60°C ne change pas de plus de 10 % par rapport à la viscosité de la dispersion au moment de la dispersion.

Description détaillée

On divulgue ici des composites de pigment, dans lesquels un pigment a, adsorbé sur sa surface, au moins un synergiste et est en outre revêtu d'un polymère. Par conséquent, un mode de réalisation met à disposition des particules composites comprenant :

un pigment ;

au moins un synergiste ionique adsorbé sur la surface du pigment ; et

au moins un polymère ionique revêtant la surface du pigment comprenant l'au moins un synergiste,

dans lesquelles l'au moins un synergiste et l'au moins un polymère ont des charges opposées, et

dans lesquelles, dans le composite, la charge totale de l'au moins un polymère est supérieure à la charge totale de l'au moins un synergiste.

Dans un mode de réalisation, le pigment est un pigment organique, par exemple un pigment coloré organique. Typiquement, un pigment coloré organique comprend un groupe chromophore organique qui peut être encore substitué par un ou plusieurs substituants. En général, le groupe chromophore organique fournit la couleur essentielle du pigment. Dans un mode de réalisation, le ou les substituants (par exemple un groupe fonctionnel) liés au chromophore définissent en outre la couleur et la nuance spécifiques du pigment et différencient ce dernier d'autres pigments dans la même classe de pigments. Dans un mode de réalisation, le groupe chromophore organique est la portion de la structure du colorant à laquelle les substituants sont liés et peut être considéré comme étant la structure de charpente ou de squelette du pigment.

Dans un mode de réalisation, le synergiste est

structurellement similaire au pigment. Dans un mode de réalisation, un synergiste "structurellement similaire" contient une section structurelle identique et une section structurelle distincte. Dans un mode de réalisation, la section structurelle identique comprend au moins 50 % de la masse moléculaire totale du pigment, par exemple au moins 60 %, au moins 70 %, au moins 75 %, au moins 80 %, au moins 85 %, au moins 90 %, au moins 95 %, ou au moins 99 % de la masse moléculaire totale du pigment. Dans un mode de réalisation, en fournissant un synergiste ayant au moins un ou plusieurs composants qui sont structurellement similaires au pigment, on obtient une meilleure stabilité de la dispersion. Dans un mode de réalisation, le synergiste est un dérivé du pigment. Dans un mode de réalisation, le synergiste est structurellement similaire au chromophore du pigment, par exemple un dérivé du chromophore. Par exemple, le synergiste peut être un colorant. Dans un mode de réalisation, tant le pigment que le synergiste sont des dérivés du chromophore.

Dans un mode de réalisation, le synergiste est un dispersant, par exemple un matériau séparé du pigment qui est capable de réaliser une dispersions stable du pigment dans un milieu liquide. Le synergiste n'est par conséquent pas un matériau produit durant la préparation du pigment utilisant, par exemple, des techniques de couplage mixte connues. Dans un mode de réalisation, le synergiste est soluble dans un milieu liquide, par exemple une solution aqueuse.

La composition d'encre pour jet d'encre peut aussi comprendre plusieurs pigments et plusieurs synergistes. Toutefois, les relations structurelles discutées ci-dessus doivent aussi s'appliquer à ces mélanges. Par exemple, si la composition d'encre pour jet d'encre comprend deux pigments, la composition d'encre pour jet d'encre comprend aussi au moins deux synergistes, au moins un synergiste ayant un composant identique (ou structurellement similaire) à celui du premier pigment et au moins un

synergiste ayant un composant qui est identique (ou structurellement similaire) à celui du deuxième pigment. Si on utilise une combinaison de deux pigments ayant le même composant, alors un seul synergiste est nécessaire, lequel
5 devrait aussi avoir le même composant. Egalement, on peut utiliser plusieurs synergistes pour un seul pigment, du moment que les composants de chaque synergiste sont les mêmes que le composant du pigment. D'autres combinaisons et mélanges de pigments et de synergistes, satisfaisant aux
10 relations structurelles indiquées ci-dessus, sont aussi possibles.

Dans un mode de réalisation, le synergiste est adsorbé sur la surface du pigment dans la mesure où il reste adsorbé même suite à un vieillissement, par exemple,
15 pendant au moins 7 jours. Dans un mode de réalisation, la dispersion maintient le synergiste adsorbé sur la surface du pigment suite à un vieillissement de la dispersion pendant au moins 7 jours à 60°C.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, la
20 similarité structurelle entre le pigment et le synergiste a pour résultat que le synergiste a une forte affinité pour le pigment. Dans un mode de réalisation, la forte affinité aide à l'adsorption du synergiste sur la surface du pigment. Dans un mode de réalisation, cette forte affinité
25 peut prendre la forme d'interactions de Van der Waals (par exemple des interactions dipôle-dipôle). Dans un mode de réalisation, le synergiste comprend en outre au moins un groupe ionique, permettant d'autres interactions entre le pigment et le synergiste, y compris une ou plusieurs
30 interactions ioniques/liaisons, liaisons hydrogène, et interactions/réactions acide/base. Dans un mode de réalisation, tant le pigment que le synergiste ont au moins un groupe ionique, en réalisant ainsi des interactions telles que décrites ici (par exemple interactions de Van
35 der Waals, interactions/liaisons ioniques, interactions/liaisons acide/base, et liaisons hydrogène).

Tant le synergiste que le polymère sont ioniques

puisqu'ils contiennent des groupes ioniques. "Ionique" peut
signifier soit anionique soit cationique et peut être
associé à un contre-ion de charge opposée, y compris les
contre-ions inorganiques ou organiques, tels que Na⁺, K⁺,
5 Li⁺, NH₄⁺, NR'₄⁺, acétate, NO₃⁻, SO₄²⁻, R'SO₃⁻, R'OSO₃⁻, OH⁻ ou
Cl⁻, où R' représente l'hydrogène ou un groupe organique,
tel qu'un groupe aryle ou alkyle substitué ou non
substitué. Dans un mode de réalisation, un "groupe ionique"
peut aussi se référer à un groupe ionisable, qui est un
10 groupe capable de former un groupe ionique (par exemple un
sel) dans le milieu d'utilisation, par exemple un véhicule
liquide. Le groupe ionique peut comprendre les groupes
ioniques (par exemple anioniques ou cationiques) mélangés
avec les groupes ionisables respectifs. Les groupes
15 anioniques sont des groupes ioniques chargés négativement
qui peuvent être générés à partir de groupes ayant des
substituants ionisables qui peuvent former des anions
(groupes anionisables), tels que des substituants acides.
Les groupes cationiques sont des groupes ioniques
20 organiques chargés positivement qui peuvent être générés à
partir de substituants ionisables qui peuvent former des
cations (groupes cationisables), tels que les amines
protonées.

Dans un mode de réalisation, au moins pendant et après
25 le revêtement de la surface du pigment par le polymère, les
groupes ioniques tant du synergiste que du polymère sont
présents sous forme de sel. Dans un mode de réalisation,
les groupes ioniques du synergiste ionique et du polymère
ionique ont des charges opposées, ce qui permet au polymère
30 et au synergiste ionique d'interagir d'une ou plusieurs
façons, y compris par des interactions/liaisons ioniques,
des interactions de Van der Waals, des
interactions/liaisons acide/base, et des liaisons
hydrogène. Dans un mode de réalisation, le synergiste
35 ionique et le polymère ionique comprennent au moins un
groupe ionique choisi parmi les sels d'acides
carboxyliques, d'acides sulfoniques, d'acides

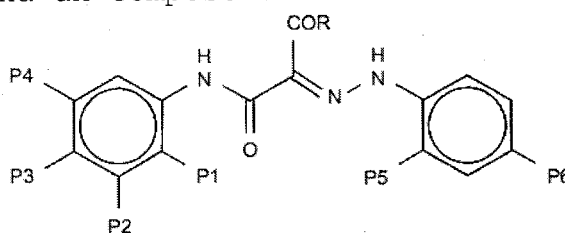
phosphoniques, d'hydroxyle, et d'amines, du moment que la sélection a pour résultat que le synergiste et le polymère ont des charges opposées dans le composite.

Des exemples spécifiques des groupes anioniques
5 comprennent $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{HPO}_3^-$, $-\text{OPO}_3^{2-}$ ou $-\text{PO}_3^{2-}$, et des exemples spécifiques des groupes anionisables comprennent $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{R}'\text{SH}$ et $-\text{R}'\text{OH}$, où R' représente l'hydrogène ou un groupe organique tel qu'un groupe aryle ou alkyle substitué ou non substitué.
10 Egalement, des exemples spécifiques de groupes cationiques ou cationisables comprennent les alkyl- et aryl-amines (primaires, secondaires et/ou tertiaires) qui peuvent être protonées dans un milieu acide pour former des groupes ammonium $-\text{NR}'_3^+$ où R' est choisi parmi H et les groupes
15 organiques tels qu'un groupe substitué ou non substitué aryle (par exemple les groupes aryle en C_5 à C_{20} tels que phényle, naphthyle) ou alkyle (par exemple les groupes alkyle en C_1 à C_{12}). D'autres groupes cationiques comprennent les groupes pyridinium, les groupes ammonium
20 quaternaire, les groupes sulfonium ($-\text{SR}'_2^+$), les groupes phosphonium ($-\text{PR}'_3^+$), et les groupes cationisables correspondants. En tant que groupe cationique, on peut aussi utiliser les amines cycliques quaternisées, les amines aromatiques quaternisées, les composés de pyridinium
25 N-substitués tels que le N-méthylpyridyle.

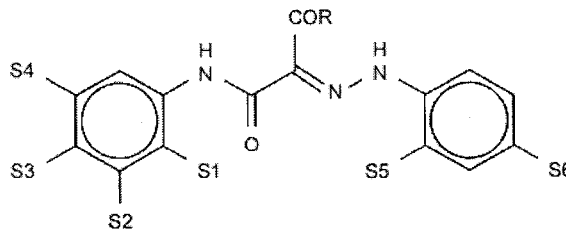
Des exemples de contre-ions pour groupes cationiques sont divulgués dans le brevet US N° 6 221 143. D'autres groupes organiques comprennent ceux décrits dans le brevet US N° 5 698 016.

30 Des exemples de combinaisons pigment/synergiste comprennent celles décrites dans les brevets US N° 7 223 302, 8 048 213 et 8 133 311. Dans un mode de réalisation, tant le pigment que le synergiste sont des composés azoïques (par exemple monoazoïques, diazoïques).
35 Dans un mode de réalisation, les composés azoïques comprennent en outre au moins un groupe choisi parmi les acétoacétamides, les hydroxypyridones, les pyrazolones, les

hydroxynaphtalènes. Dans un mode de réalisation, ces composés azoïques comprennent en outre au moins un groupe aromatique éventuellement substitué par au moins un groupe ionique (sel) ou groupe ionisable et leurs mélanges, comme divulgué dans la présente. Dans un mode de réalisation, tant le pigment que le synergiste comprennent un groupe choisi parmi les quinolonoquinolonyles, les quinacridonyles, les quinacridonylènes, et les phtalocyanines. Dans encore un autre mode de réalisation, le pigment comprend un composé de formule :



dans laquelle P1-P6 sont des groupes substituants du pigment azoïque, et dans laquelle P1 et P5 ne sont pas des groupes alcoxy ; et le synergiste est de formule :



15

dans laquelle S1-S6 sont des groupes substituants du synergiste, au moins l'un de S2-S4 comprend un groupe ionique ou ionisable, S5 = P5, et S6 = P6. Dans un mode de réalisation, tant pour le colorant que pour le synergiste, R est un alkyle en C₁ à C₆, par exemple méthyle.

20

Un autre mode de réalisation met à disposition une dispersion comprenant un pigment phtalocyanine de cuivre et un additif phtalocyanine de cuivre modifié, qui est un synergiste. Dans un mode de réalisation, l'additif phtalocyanine de cuivre modifié est présent en une quantité d'au moins 3 % en poids par rapport au poids total du pigment, l'additif étant capable de disperser le pigment. Dans un mode de réalisation, l'additif phtalocyanine de cuivre modifié est présent en une quantité située dans la

25

plage allant de 3 % à 8 % en poids par rapport au poids total du pigment, par exemple en une quantité située dans la plage allant de 3 % à 7 %, de 3 % à 6 %, ou de 3 % à 5 % en poids par rapport au poids total du pigment. Dans un mode de réalisation, l'additif phtalocyanine de cuivre 5 modifié est modifié via substitution d'un cycle phtalocyanine.

L'additif comprend au moins un substituant qui peut être anionique ou cationique. Dans un mode de réalisation, 10 l'au moins un substituant est cationique et comprend des ions ammonium de formules telles que $-\text{[CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{]}^+\text{Y}^-$, $-\text{[CH}_2\text{NH(CH}_2\text{)}_n\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{]}^+\text{Y}^-$, et $-\text{[SO}_2\text{NH(CH}_2\text{)}_n\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{]}^+\text{Y}^-$, dans lesquelles R^1 , R^2 et R^3 sont indépendamment choisis parmi l'hydrogène, les alkyles et les cycloalkyles en C_5 à C_6 . 15 Dans un mode de réalisation, les alkyles sont choisis parmi les alkyles en C_1 à C_{12} , par exemple les alkyles en C_1 à C_6 . Dans un mode de réalisation, R^1 , R^2 et R^3 sont indépendamment choisis parmi les alkyles en C_1 à C_{12} , par exemple les alkyles en C_1 à C_6 . Dans un mode de réalisation, 20 le contre-ion anionique, Y^- , est indépendamment choisi parmi le chlorure, le bromure, le sulfate, le sulfhydrate, l'acétate, le propionate, et un alkylsulfonate en C_1 à C_6 . Dans un mode de réalisation, l'au moins un substituant est anionique et est choisi parmi $-\text{[SO}_3\text{]}^-\text{X}^+$, $-\text{[CO}_2\text{]}^-\text{X}^+$, où le 25 contre-ion, X^+ , est choisi parmi l'hydrogène, un métal alcalin (par exemple Na^+ , K^+), l'ammonium, et un alkylammonium. Dans un mode de réalisation, "l'alkylammonium" peut être choisi parmi les mono-, di-, tri- et tétra-alkylammoniums, où chaque alkyle peut être 30 choisi parmi les alkyles en C_1 à C_6 .

Un autre mode de réalisation met à disposition une dispersion comprenant, consistant essentiellement en, ou consistant en :

- de l'eau ;
- 35 un pigment phtalocyanine de cuivre ; et
- un additif phtalocyanine de cuivre modifié présent en une quantité d'au moins 3 % en poids par rapport au poids

total du pigment, l'additif étant capable de disperser le pigment,

dans laquelle l'additif phtalocyanine de cuivre modifié comprend au moins un substituant choisi parmi
5 $-\text{[SO}_3\text{]}^-\text{X}^+$, $-\text{[CO}_2\text{]}^-\text{X}^+$, $-\text{[CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{]}^+\text{Y}^-$, $-\text{[CH}_2\text{NH(CH}_2\text{)}_n\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{]}^+\text{Y}^-$,
et $-\text{[SO}_2\text{NH(CH}_2\text{)}_n\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{]}^+\text{Y}^-$, et

dans laquelle X^+ est choisi parmi l'hydrogène, un métal alcalin, l'ammonium, et un alkylammonium ; $n = 1-6$; R^1 , R^2
10 et R^3 sont indépendamment choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyle et cycloalkyle en C_5 à C_6 ; et Y^- est indépendamment choisi parmi le chlorure, le bromure, le sulfate, l'hydrosulfate, l'acétate, le propionate, et un alkylsulfonate en C_1 à C_6 .

Dans un mode de réalisation, l'additif phtalocyanine
15 de cuivre modifié comprend 1-4 substituants, par exemple 1-3 substituants, ou 1-2 substituants. Dans un autre mode de réalisation, l'additif phtalocyanine de cuivre modifié comprend un seul substituant.

Dans un mode de réalisation, l'additif phtalocyanine
20 de cuivre modifié est choisi parmi les colorants Direct DB86, DB87, DB199, les colorants Acid Blue tels qu'AB185 et AB249, et les colorants phtalocyanines cationiques tels que le Basic Blue 140. Par exemple, le Direct Blue 199, qui est un colorant phtalocyanine de cuivre tétrasulfoné, peut être
25 adsorbé sur la surface du pigment phtalocyanine de cuivre.

Dans un mode de réalisation, le polymère ionique comprend au moins un monomère ayant un groupe ionique ou ionisable et des mélanges de ceux-ci. Le polymère résultant peut être soit polyanionique soit polycationique et est
30 présent en une quantité telle que, dans le composite, la charge totale du polymère soit supérieure à la charge totale de l'au moins un synergiste ionique. Dans un mode de réalisation, l'au moins un polymère revêtant la surface du pigment interagit aussi avec l'au moins un synergiste. Dans
35 un mode de réalisation, l'interaction prend la forme d'une interaction ionique (par exemple d'une liaison ionique). Cette liaison ionique peut apparaître quand le polymère a

une charge opposée à celle du synergiste. Dans un mode de réalisation, l'interaction entre le polymère et le pigment comprend une liaison ionique et est en outre amplifiée par une ou plusieurs interactions de Van der Waals, liaisons
5 hydrogènes, et interactions/réactions acide/base.

Dans un mode de réalisation, en offrant un composite ayant le polymère avec une charge totale supérieure à la charge totale de l'au moins un synergiste, on peut permettre au polymère d'avoir une charge suffisante pour
10 interagir avec le synergiste adsorbé sur la surface et suffisamment de charge en excès pour rendre le pigment composite auto-dispersible dans un véhicule liquide, par exemple un véhicule aqueux.

Dans un mode de réalisation, le polymère comprend un
15 ou plusieurs monomères ayant des groupes acides (par exemple acide carboxylique) et leurs sels. Dans un mode de réalisation, le polymère a un indice d'acide d'au moins 20 ou d'au moins 50. Dans un mode de réalisation, le polymère est choisi parmi les polymères à base d'acrylate ayant un
20 indice d'acide d'au moins 50. Dans un autre mode de réalisation, le polymère est choisi parmi les polyuréthanes ayant un indice d'acide d'au moins 20. Dans un mode de réalisation, le polymère est choisi parmi les polyélectrolytes et les dispersants.

25 Dans un mode de réalisation, le revêtement polymère encapsule le pigment. Dans un autre mode de réalisation, le revêtement recouvre partiellement le pigment, par exemple en une ou plusieurs phases discontinues. On peut utiliser des techniques analytiques pour mesurer la charge des
30 particules afin de déterminer si une quantité suffisante de polymère a été ajoutée pour former un revêtement souhaité. Des exemples de telles mesures sont présentés dans le brevet US N° 6 641 656. Par exemple, on peut mesurer le potentiel zêta du pigment et/ou de la combinaison
35 pigment/synergiste. Comme le polymère ionique est ajouté au pigment ou au pigment/synergiste ayant un potentiel zêta connu ou déterminé au préalable, on peut s'attendre à un

changement de la charge de surface parce que le polymère ajouté a une charge opposée à celle du synergiste. On peut aussi utiliser d'autres procédés pour déterminer quelle quantité de polymère il convient d'ajouter.

5 Dans un mode de réalisation, la quantité de synergiste est située dans la plage allant de 0,5 % à 50 % en poids par rapport au poids total du pigment, par exemple de 0,5 % à 30 %, de 0,5 % à 20 %, de 0,5 % à 15 %, de 0,5 % à 10 %, de 1 % à 50 %, de 1 % à 30 %, de 1 % à 20 %, de 1 % à 15 %, 10 de 1 % à 10 %, de 2 % à 50 %, de 2 % à 30 %, de 2 % à 20 %, de 2 % à 15 %, ou de 2,0 % à 10 % en poids par rapport au poids total du pigment. Dans un mode de réalisation, la quantité de synergiste est située dans la plage allant de 1 % à 30 % ou de 2 % à 15 % en poids par rapport au poids 15 total du pigment.

Dans un mode de réalisation, le polymère est présent en une quantité située dans la plage allant de 1 % à 500 % en poids par rapport au poids total du pigment, par exemple 20 de 1 % à 300 %, de 1 % à 200 %, de 1 % à 100 %, de 5 % à 500 %, de 5 % à 300 %, de 5 % à 200 %, de 5 % à 100 %, de 10 % à 500 %, de 10 % à 300 %, de 10 % à 200 %, de 10 % à 100 %, de 15 % à 500 %, de 15 % à 300 %, de 15 % à 200 %, de 15 % à 100 % en poids par rapport au poids du pigment. Dans un mode de réalisation, le polymère est présent en une 25 quantité située dans la plage allant de 5 % à 300 %, de 10 % à 200 %, ou de 15 % à 100 % en poids par rapport au poids total du pigment.

Un mode de réalisation met à disposition une dispersion comprenant les particules composites décrites 30 ici. La quantité de chaque composant du composite peut varier en fonction des propriétés souhaitées (par exemple des encres contenant les dispersions et/ou l'image imprimée résultante). Dans un mode de réalisation, la quantité de pigment est située dans la plage allant de 0,1 % à 30 % par 35 rapport au poids total de la dispersion (ou d'autres quantités indiquées ici). Dans un mode de réalisation, dans une dispersion, le rapport en poids synergiste/pigment est

situé dans la plage allant de 0,01 à 0,5. Dans un autre mode de réalisation, dans une dispersion, le rapport en poids polymère/pigment est situé dans la plage allant de 0,01 à 3.

5 Dans un mode de réalisation, les particules composites ont une granulométrie moyenne convenant pour une encre d'impression par jet d'encre, par exemple suffisante pour de bonnes propriétés de jet tout en permettant des densités optiques convenables. Dans un mode de réalisation, les
10 particules composites ont une granulométrie moyenne située dans la plage allant de 50 nm à 600 nm, par exemple de 50 nm à 500 nm, de 50 nm à 400 nm, de 50 nm à 300 nm, ou de 50 nm à 200 nm.

Dans un mode de réalisation, le pigment composite
15 divulgué dans la présente donne des dispersions de pigment suffisamment stables. Dans un mode de réalisation, suite à un vieillissement à 60°C pendant 7 jours, la granulométrie moyenne des particules composites augmente d'au plus 200 % ou d'au plus 100 % de la granulométrie moyenne initiale,
20 par exemple d'au plus 75 % de la granulométrie moyenne initiale, ou d'au plus 50 % de la granulométrie moyenne initiale. Dans un autre mode de réalisation, suite à un vieillissement à 60°C pendant 7 jours, la viscosité de la dispersion augmente d'au plus 100 % de la viscosité
25 initiale, par exemple d'au plus 75 % de la viscosité initiale, ou d'au plus 50 % de la viscosité initiale. La granulométrie moyenne ou viscosité "initiale" se réfère à la granulométrie ou à la viscosité mesurée dans les 24 heures suivant la préparation de la particule composite
30 stockée à la température ambiante.

Dans un mode de réalisation, l'au moins un polymère ionique revêtant la surface du pigment est obtenu par combinaison du pigment avec le polymère lui-même, par opposition à une combinaison du pigment avec des monomères
35 qui sont ensuite polymérisés. En résultat, la polymérisation peut être effectuée sans interférence du pigment. Ceci peut aussi permettre une modification du

pigment/polymère séparément avant combinaison du pigment avec le polymère. Dans un autre mode de réalisation, l'au moins un polymère ionique revêtant la surface du pigment peut être obtenu par combinaison du système pigment/ synergiste avec des monomères qui sont ensuite polymérisés.

Un mode de réalisation met à disposition un procédé pour produire des particules composites, comprenant :

la combinaison d'un pigment avec au moins un synergiste ionique adsorbé sur la surface du pigment ;

le revêtement de la surface du pigment comprenant l'au moins un synergiste avec au moins un polymère ionique,

dans lequel l'au moins un synergiste et l'au moins un polymère ont des charges opposées, et

dans lequel, dans le composite, la charge totale de l'au moins un polymère est supérieure à la charge totale de l'au moins un synergiste.

Le pigment ayant au moins un synergiste ionique adsorbé sur sa surface peut être préparé par n'importe quel procédé connu dans la technique, par exemple par combinaison de l'au moins un synergiste et du pigment à l'aide d'un mélange, d'une combinaison, d'une agitation, d'une homogénéisation, d'une dispersion, etc. Le pigment peut ensuite être combiné avec le polymère par des procédés similaires ou par d'autres procédés connus dans la technique. La combinaison peut être effectuée selon un procédé en discontinu ou en continu. Dans un mode de réalisation, le pigment et le ou les synergistes ioniques peuvent être combinés via un mélange sous fort cisaillement destiné à rompre les agglomérats de pigment. De plus, on peut introduire divers traitements durant la préparation des composites de pigment pour éliminer les matériaux non souhaités. Par exemple, on peut utiliser une diafiltration ou une dialyse pour éliminer les impuretés non souhaitées (par exemple les synergistes libres) après mélange (par exemple mélange sous fort cisaillement) du pigment et des synergistes. Dans un mode de réalisation, le pigment et le synergiste chargé sont d'abord combinés par un mélange sous

fort cisaillement destiné à rompre les agglomérats de pigment, suivi de l'addition de polymères de charge opposée avec mélange sous fort cisaillement additionnel. De plus, on peut introduire divers traitements durant la préparation des composites de pigment pour éliminer les matériaux non souhaités. Par exemple, on peut utiliser une diafiltration ou une dialyse pour éliminer les synergistes libres après mélange (par exemple mélange sous fort cisaillement) du pigment et des synergistes, ou du pigment/synergiste et des polymères. Le revêtement de la surface du pigment comprenant au moins un synergiste avec au moins un polymère ionique peut être effectué par n'importe quel procédé connu dans la technique. Dans un mode de réalisation, le revêtement est effectué par mélange sous fort cisaillement.

15 Pigments

Dans un mode de réalisation, le pigment est un pigment organique, par exemple un pigment coloré organique. Le pigment coloré peut être bleu, marron, cyan, vert, violet, magenta, rouge ou jaune, ainsi que leurs mélanges. Des classes convenables de pigments colorés comprennent, par exemple, les anthraquinones, les bleus de phtalocyanine, les verts de phtalocyanine, les diazoïques, les monoazoïques, les pyranthrones, les pérylènes, les jaunes hétérocycliques, les quinacridones, les quinolonoquinolones, et les (thio)indigoïdes. Ces pigments sont disponibles dans le commerce soit en poudre soit en forme de gâteau pressé auprès de nombreuses sources, comprenant BASF Corporation, Engelhard Corporation, Sun Chemical Corporation, Clariant, et Dainippon Ink and Chemicals (DIC). Dans un mode de réalisation, le pigment n'a pas d'amines primaires.

Des exemples de bleus de phtalocyanine comprennent le bleu de phtalocyanine de cuivre et ses dérivés (Pigment Blue 15), tels que PB15, PB15:1, PB15:2, PB15:3, PB15:4, PB15:5, PB15:6, PB16, PB17, PB17:1, PB68, PB70, PB75, PB79 et PG7, PG13, PG36, PG37, PG48, PG58, qui sont disponibles dans le commerce auprès de fournisseurs tels que BASF

Corporation, Sun Chemical Corporation, Clariant International Ltd., DIC Corporation, et d'autres. Des exemples de quinacridones comprennent le Pigment Orange 48, le Pigment Orange 49, le Pigment Red 122, le Pigment Red 192, le Pigment Red 202, le Pigment Red 206, le Pigment Red 207, le Pigment Red 209, le Pigment Violet 19 et le Pigment Violet 42. Des exemples d'anthraquinones comprennent le Pigment Red 43, le Pigment Red 194 (rouge de péricone), le Pigment Red 216 (rouge de pyranthrone bromée) et le Pigment Red 226 (rouge de pyranthrone). Des exemples de pérylènes comprennent le Pigment Red 123 (vermillon), le Pigment Red 149 (écarlate), le Pigment Red 179 (bordeaux), le Pigment Red 190 (rouge), le Pigment Violet, le Pigment Red 189 (rouge nuancé de jaune) et le Pigment Red 224. Des exemples de thioindigoïdes comprennent le Pigment Red 86, le Pigment Red 87, le Pigment Red 88, le Pigment Red 181, le Pigment Red 198, le Pigment Violet 36, et le Pigment Violet 38. Des exemples de jaunes hétérocycliques comprennent le Pigment Yellow 117 et le Pigment Yellow 138. Des exemples de pigments naphthols AS du groupe I comprennent le Pigment Red 8, le Pigment Red 12, le Pigment Red 13, le Pigment Red 14, le Pigment Red 15, le Pigment Red 17, le Pigment Red 22, et le Pigment Red 23. D'autres exemples convenables de pigments comprennent les pigments jaunes tels que les Pigment Yellow 1, 74, 128, 139, 155, 180, 185, 213, 218, 220 et 221, les pigments rouges tels que les Pigment Red 177, 185, 254 et 269, les pigments bleus tels que les Pigment Blue 16 et 60, les pigments orange tels que le Pigment Orange 168, et les pigments verts tels que les Pigment Green 7 et 36. Des exemples d'autres pigments colorés convenables sont décrits dans Colour Index, 3ème édition (The Society of Dyers and Cikiyrusts, 1982).

Dans un mode de réalisation, les pigments sont choisis parmi les pigments azoïques et le synergiste est un composé azoïque qui est un produit de la réaction de couplage azoïque d'une amine aromatique ou hétérocyclique, contenant un ou plusieurs groupes ionisables, avec le même agent de

couplage azoïque que celui utilisé dans la préparation du pigment azoïque. L'amine aromatique ou hétérocyclique peut éventuellement avoir d'autres substituants non ionisables pour que soit atteint un degré suffisant de similarité structurelle avec le pigment parent. Pour les phtalocyanines ou les pigments polycycliques, tels que le dicétopyrrolopyrrole (DPP) ou les pérylènes, les synergistes peuvent être préparés par exemple par simple substitution électrophile du pigment, par exemple par sulfonation, pour que soit obtenu un synergiste anionique, ou par chlorosulfonation suivie d'une amidation avec une amine polyfonctionnelle pour que soit obtenu un synergiste cationique.

Dans un mode de réalisation, le synergiste et/ou le pigment ont au moins un groupe organique rattaché. Le groupe organique peut être un groupe aliphatique, un groupe organique cyclique, ou un composé organique ayant une portion aliphatique et une portion cyclique. Dans un mode de réalisation, le groupe organique est rattaché via un sel de diazonium dérivé d'une amine primaire capable de former, même transitoirement, un sel de diazonium. Le groupe organique peut être substitué (par exemple par au moins un groupe ionique, groupe ionisable, ou leurs mélanges) ou non substitué, ramifié ou non ramifié. Les groupes aliphatiques englobent par exemple les groupes dérivés d'alcane, d'alcènes, d'alcools, d'éthers, d'aldéhydes, de cétones, d'acides carboxyliques, et d'hydrates de carbone. Les groupes organiques cycliques englobent, mais sans s'y limiter, les groupes hydrocarbonés alicycliques (par exemple cycloalkyle, cycloalcényle), les groupes hydrocarbonés hétérocycliques (par exemple pyrrolidinyle, pyrrolinyle, pipéridinyle, morpholinyle et analogues), les groupes aryle (par exemple phényle, naphtyle, anthracényle), et les groupes hétéroaryle (imidazolyle, pyrazolyle, pyridinyle, thiényl, thiazolyle, furyl, indolyle, et triazolyle, tels que 1,2,4-triazolyle et 1,2,3-triazolyle).

Dans un mode de réalisation, l'au moins un groupe organique rattaché comprend au moins un groupe ionique, un groupe ionisable, ou des mélanges d'un groupe ionique et d'un groupe ionisable, comme décrit ici.

5 Dans un mode de réalisation, l'au moins un groupe organique est capable de lier le calcium (par exemple en ayant des indices de calcium définis), y compris les groupes organiques décrits dans la publication PCT N° WO 2007/053564. Par exemple, le groupe organique
10 comprend au moins un groupe acide bisphosphonique jumelé, ses esters partiels, ou ses sels, par exemple un groupe de formule $-CQ(PO_3H_2)_2$, ses esters partiels, ou ses sels, où Q est lié à la position jumelée et peut être H, R, OR, SR ou NR₂ où les R", qui peuvent être identiques ou différents,
15 sont tels que définis ci-dessus, ou être H, un groupe alkyle en C₁ à C₁₈ saturé ou insaturé, ramifié ou non ramifié, un groupe acyle en C₁ à C₁₈ saturé ou insaturé, ramifié ou non ramifié, un groupe aralkyle, un groupe alcaryle, ou un groupe aryle. De plus, les brevets US
20 N° 5 672 198, 5 922 118, 6 042 643 et 6 641 656 divulguent des pigments modifiés ayant divers groupes rattachés, y compris des groupes acide phosphonique.

Dans un mode de réalisation, le synergiste ou pigment est modifié par au moins un groupe organique via un
25 traitement au diazonium comme détaillé, par exemple, dans les brevets suivants : brevets US 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 fort cisaillement) ;
30 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 ; 6 472 471 ; et WO 2011/143533. Dans un mode de réalisation, le rattachement est assuré via une réaction au diazonium dans laquelle l'au moins un groupe organique a un
35 substituant sel de diazonium. Dans un autre mode de réalisation, le rattachement direct peut être formé par utilisation des procédés au diazonium et à radicaux libres

stables décrits par exemple dans les brevets US 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, et dans lesquels un radical est généré par
5 l'interaction d'au moins un composé de métal de transition avec au moins un composé halogénure organique en présence d'une ou plusieurs particules capables d'une capture radicalaire, et analogues.

La quantité des groupes organiques rattachés peut
10 varier en fonction de l'utilisation souhaitée du pigment modifié et du type du groupe rattaché. Par exemple, la quantité totale de groupe organique peut être de 0,01 à 10,0 μmol de groupes/ m^2 de superficie du pigment, telle que mesurée par adsorption d'azote (procédé BET), y compris de
15 0,5 à 5,0 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, de 1 à 3 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, ou de 2 à 2,5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Polymères

Le polymère peut être un polymère naturel ou un polymère synthétique ayant une charge ou capable d'être chargé, c'est-à-dire ayant au moins un groupe ionique ou
20 ionisable, et leurs mélanges. Le polymère peut être choisi parmi les polyélectrolytes et/ou les dispersants. Des exemples de polymères naturels comprennent les protéines telles que la colle, la gélatine, la caséine et l'albumine ; les caoutchoucs naturels tels que la gomme
25 arabe et la gomme adragante ; les glucosides tels que la saponine ; l'acide alginique, et les dérivés d'acide alginique tels que l'alginate de propylèneglycol, l'alginate de triéthanolamine, et l'alginate d'ammonium ;
30 et les hydrates de carbone, y compris les dérivés de cellulose tels que la méthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'éthylhydroxycellulose. Des exemples de polymères synthétiques comprennent les poly(alcools vinyliques) ; les polyvinylpyrrolidones ; les polymères à base d'acrylate,
35 par exemple les résines acryliques ou méthacryliques et leurs copolymères (souvent écrits en "(méth)acryliques"), le poly(acide (méth)acrylique), les copolymères d'acide

acrylique/(méth)acrylonitrile, les copolymères de (méth)acrylate de potassium/(méth)acrylonitrile, les copolymères d'acétate de vinyle/ester (méth)acrylate, et les copolymères d'acide (méth)acrylique/ester (méth)acrylate, les résines de styrène-acrylique ou méthacrylique telles que les copolymères de styrène/acide (méth)acrylique, les copolymères de styrène/acide (méth)acrylique/ester (méth)acrylate, les copolymères de styrène/ α -méthylstyrène/acide (méth)acrylique, les copolymères de styrène/ α -méthylstyrène/acide (méth)acrylique/ester (méth)acrylate, et les copolymères de styrène/acide maléique ; les copolymères de styrène/anhydride maléique, les copolymères de vinylnaphtalène/acide acrylique ou méthacrylique ; les copolymères de vinylnaphtalène/acide maléique ; et les copolymères d'acétate de vinyle tels que les copolymères d'acétate de vinyle/éthylène, les copolymères d'acétate de vinyle/vinyléthylène d'acide gras, les copolymères d'acétate de vinyle/ester maléate, les copolymères d'acétate de vinyle/acide crotonique et les copolymères d'acétate de vinyle/acide acrylique ; ainsi que leurs sels. D'autres polymères comprennent les polyesters avec des groupes chargés tels que les sulfonates, et les polyuréthanes avec des groupes chargés, tels que les carboxylates, polyphénols et polyphénolates. Les polymères ioniques peuvent aussi contenir des polyamines linéaires ou ramifiées telles que la polyéthylène-imine (PEI), les oligomères d'éthylène-imine (tels que la pentaéthylène-amine, PEA), les dérivés de polyéthylène-imine, et les polymères d'aminoacrylate (tels que les homo- ou copolymères d'acrylate ou de méthacrylate de diméthylaminoéthyle), les PAMAM ou d'autres polymères d'amines quaternaires, et les polyallylamine.

Dans un mode de réalisation, le polymère est linéaire ou ramifié. Dans un mode de réalisation, le polymère ramifié a la forme d'une étoile, d'un peigne ou d'une brosse. Dans un mode de réalisation, le polymère peut être

un copolymère statistique ou un copolymère séquencé.

Dans un mode de réalisation, le polymère est anionique et est choisi parmi les polymères à base d'acrylate, les polyuréthanes, et les polyesters.

5

Dispersions et compositions d'encre pour jet d'encre

Un mode de réalisation met à disposition une dispersion comprenant les composites de pigment décrits ici et un véhicule liquide. La dispersion peut être préparée
10 par utilisation de n'importe quel procédé connu dans la technique. Par exemple, le pigment modifié sous forme sèche peut être combiné avec le véhicule liquide sous agitation pour produire une dispersion stable. On peut utiliser n'importe quel équipement connu dans la technique, tel
15 qu'un broyeur à milieu ou à billes, ou un équipement de mélange sous fort cisaillement, et on peut aussi utiliser divers milieux de broyage conventionnels. La dispersion peut être préparée par addition de pigments et polymères ayant des charges opposées par n'importe quel procédé connu
20 dans la technique. Dans un mode de réalisation, on soumet le pigment à un mélange sous fort cisaillement pour rompre les agglomérats de pigment, et, ensuite ou en même temps, on ajoute des polymères de charge opposée en mélangeant encore sous fort cisaillement. Des traitements subséquents
25 comprennent une sonification, une diafiltration et/ou une centrifugation. On peut de plus introduire divers traitements durant la préparation de composites de pigment pour éliminer les matériaux non souhaités, comme par exemple une diafiltration ou une dialyse. D'autres procédés
30 pour former la dispersion seront connus de l'homme du métier.

Le véhicule liquide peut être un véhicule aqueux ou non aqueux. Dans un mode de réalisation, le véhicule contient de l'eau, par exemple le véhicule contient une
35 solution aqueuse. 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 avec l'eau tels que des alcools. Dans un mode de réalisation, la quantité de pigment sans le revêtement polymère présent dans la dispersion peut varier, mais elle est typiquement une quantité située dans la plage
5 allant de 0,1 % à 40 %, par exemple de 1 % à 40 %, de 1 % à 30 %, de 1 % à 25 %, de 1 % à 20 %, de 1 % à 15 %, de 2 % à 40 %, de 2 % à 30 %, de 2 % à 25 %, de 2 % à 20 %, de 2 % à 15 %, de 3 % à 40 %, de 3 % à 30 %, de 3 % à 25 %, de 3 % à 20 %, ou de 3 % à 15 %, par rapport au poids total de la
10 dispersion.

Dans un mode de réalisation, dans une dispersion, le rapport en poids synergiste/pigment est situé dans la plage allant de 0,01 à 0,5. Dans un autre mode de réalisation, dans une dispersion, le rapport en poids polymère/pigment
15 est situé dans la plage allant de 0,01 à 3.

Dans un mode de réalisation, la dispersion a une teneur totale en extrait sec située dans la plage allant de 10 % à 40 % en poids par rapport au poids total du pigment, par exemple de 10 % à 35 %, de 10 % à 30 %, de 10 % à 25 %,
20 de 10 % à 20 %, de 15 % à 40 %, de 15 % à 35 %, de 15 % à 30 %, de 15 % à 25 %, ou de 15 % à 20 % en poids par rapport au poids total du pigment.

Dans un mode de réalisation, les dispersions divulguées ici sont stables, comme l'indiquent les
25 propriétés qui ne changent pas de plus de 20 % suite à un vieillissement par chauffage pendant 6 semaines à 60°C. Ces propriétés comprennent la granulométrie (par exemple volume moyen, mV, tel que mesuré par Nanotracc) ou la viscosité. Dans un autre mode de réalisation, les propriétés telles
30 que la granulométrie et la viscosité ne changent pas de plus de 10 % suite à un vieillissement à la chaleur pendant 6 semaines à 60°C.

Un autre mode de réalisation met à disposition des compositions d'encre pour jet d'encre comprenant les
35 dispersions divulguées dans la présente. La quantité de pigment modifiée utilisée dans la composition d'encre pour jet d'encre peut varier, mais elle est typiquement une

quantité efficace pour conférer la qualité d'image souhaitée (par exemple la densité optique) sans affecter négativement les performances de l'encre pour jet d'encre. Dans un mode de réalisation, les pigments divulgués ici
5 sont présents dans la composition d'encre pour jet d'encre en une quantité située dans la plage allant de 0,1 % à 20 %, par exemple de 1 % à 20 %, de 1 % à 10 %, ou de 3 % à 8 %, par rapport au poids total de la composition d'encre pour jet d'encre.

10 La composition d'encre pour jet d'encre peut être formée avec un minimum de composants additionnels (additifs et/ou co-solvants) et étapes de traitement. Toutefois, on peut aussi ajouter des additifs convenables à ces compositions d'encre pour jet d'encre pour conférer un
15 certain nombre de propriétés souhaitées tout en maintenant la stabilité des compositions. Par exemple, on peut ajouter des tensioactifs pour amplifier davantage la stabilité colloïdale de la composition. D'autres additifs sont bien connus dans la technique et comprennent les humectants, les
20 biocides et les fongicides, les liants tels que les liants polymères; les agents régulateurs de pH, les accélérateurs de séchage, les agents de pénétration, et analogues. La quantité d'un additif particulier va varier en fonction de divers facteurs, mais il est généralement présent en une
25 quantité comprise entre 0 % et 40 % par rapport au poids de la composition d'encre pour jet d'encre.

On peut ajouter des agents dispersants (tensioactifs et/ou dispersants) pour amplifier davantage la stabilité colloïdale de la composition ou pour changer l'interaction
30 de l'encre soit avec le substrat d'impression, tel qu'un papier d'impression, soit avec la tête d'impression. Divers 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
35 utilisés purs ou en solution aqueuse. L'agent dispersant peut être présent dans la composition d'encre pour jet d'encre en une quantité allant de 0,1 % à 5 %.

Des exemples représentatifs de tensioactifs ou dispersants anioniques comprennent, mais sans s'y limiter, les sels d'acides gras supérieurs, les dicarboxylates d'alkyle supérieur, les sels d'esters d'acide sulfurique et
5 d'alcools supérieurs, les alkylsulfonates supérieurs, les alkylbenzènesulfonates, les alkylnaphtalènesulfonates, les naphtalènesulfonates (de Na, K, Li, Ca, etc.), les produits de polycondensation de formaline, les condensats d'acides gras supérieurs et d'acides aminés, les sels d'esters
10 d'acide dialkylsulfosuccinique, les alkylsulfosuccinates, les naphténates, les alkyléther-carboxylates, les peptides acylés, les α -oléfinesulfonates, la N-acrylméthyltaurine, les alkyléthersulfonates, les sulfates éthoxylés d'alcools supérieurs secondaires, les alkylphényléther-sulfates
15 polyoxyéthylénés, les monoglycylsulfates, les alkylétherphosphates et les alkylphosphates, les alkylphosphonates et les bisphosphonates, y compris les dérivés hydroxylés ou aminés. Par exemple, en tant qu'auxiliaires de dispersion anioniques, on peut utiliser
20 des polymères et copolymères de sels styrènesulfonates, de sels naphtalènesulfonates substitués et non substitués (par exemple des dérivés de naphtalène à substitution alkyle ou alcoxy), de dérivés d'aldéhyde (tels que des dérivés d'alkylaldéhyde non substitués, y compris le formaldéhyde,
25 l'acétaldéhyde, le propylaldéhyde, et analogues), de sels d'acide maléique, et leurs mélanges. Les sels comprennent par exemple Na^+ , Li^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+ , et les cations ammonium substitué ou non substitué. Des exemples représentatifs de tensioactifs cationiques comprennent les amines
30 aliphatiques, les sels d'ammonium quaternaire, les sels de sulfonium, les sels de phosphonium et analogues.

Des exemples représentatifs de tensioactifs ou de dispersants non-ioniques utilisables dans les encres pour jet d'encre comprennent les dérivés fluorés, les dérivés
35 siliconés, les copolymères d'acide acrylique, les alkyléthers polyoxyéthylénés, les alkylphényléthers polyoxyéthylénés, les éthers d'alcool secondaire

polyoxyéthylénés, les éthers de styrol polyoxyéthylénés, les diols acétyléniques éthoxylés, les dérivés de lanoline polyoxyéthylénés, les dérivés oxyéthylénés de condensats de formaline et d'alkylphénol, les polymères séquencés de poly(oxyde d'éthylène) et de poly(oxyde de propylène), les esters d'acide gras polyoxyéthylénés, les composés polyoxyéthylénés d'alkyléthers polyoxypropylénés, les esters d'acide gras et d'éthylèneglycol du type à condensation avec un poly(oxyde d'éthylène), les monoglycérides d'acide gras, les esters d'acide gras et de polyglycérol, les esters d'acide gras et de propylèneglycol, les esters d'acide gras et de sucre de canne, les alcanolamides d'acide gras, les amides d'acide gras polyoxyéthylénés et les oxydes d'alkylamine polyoxyéthylénés. Par exemple, on peut utiliser des monoalkyl- ou dialkyl-phénols éthoxylés. Ces dispersants ou tensioactifs non-ioniques peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec les dispersants cationiques et anioniques susmentionnés.

Les agents dispersants peuvent aussi être des dispersants polymères naturels ou polymères synthétiques. Des exemples spécifiques de dispersants polymères naturels comprennent les protéines telles que la colle, la gélatine, la caséine et l'albumine ; les caoutchoucs naturels tels que la gomme arabique et la gomme adragante ; les glucosides tels que la saponine ; l'acide alginique et les dérivés d'acide alginique tels que l'alginate de propylèneglycol, l'alginate de triéthanolamine et l'alginate d'ammonium ; et les dérivés de cellulose tels que la méthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'éthylhydroxycellulose. Des exemples spécifiques de dispersants polymères, y compris les dispersants polymères synthétiques, comprennent les poly(alcools vinyliques), les polyvinylpyrrolidones, les résines acryliques ou méthacryliques (souvent écrites en "(méth)acryliques") telles que le poly(acide (méth)acrylique), les copolymères d'acide

acrylique/(méth)acrylonitrile, les copolymères de
(méth)acrylate de potassium/(méth)acrylonitrile, les
copolymères d'acétate de vinyle/ester (méth)acrylate, et
les copolymères d'acide (méth)acrylique/ester
5 (méth)acrylate ; les résines de styrène-acrylique ou
méthacrylique telles que les copolymères de styrène/acide
(méth)acrylique, les copolymères de styrène/acide
(méth)acrylique/ester (méth)acrylate, les copolymères de
styrène/ α -méthylstyrène/acide (méth)acrylique, les
10 copolymères de styrène/ α -méthylstyrène/acide
(méth)acrylique/ester (méth)acrylate ; les copolymères de
styrène/acide maléique ; les copolymères de
styrène/anhydride maléique, les copolymères de
vinylnaphtalène/acide acrylique ou méthacrylique ; les
15 copolymères de vinylnaphtalène/acide maléique ; et les
copolymères d'acétate de vinyle tels que les copolymères
d'acétate de vinyle/éthylène, les copolymères d'acétate de
vinyle/vinyléthylène d'acide gras, les copolymères
d'acétate de vinyle/ester maléate, les copolymères
20 d'acétate de vinyle/acide crotonique et les copolymères
d'acétate de vinyle/acide acrylique ; ainsi que leurs sels.

De plus, les compositions d'encre pour jet d'encre
peuvent en outre incorporer des colorants destinés à
modifier l'équilibre des couleurs et à ajuster la densité
25 optique. Ces colorants comprennent les colorants
alimentaires, les colorants FD&C, les colorants acides, les
colorants directs, les colorants réactifs, les dérivés de
phtalocyanine et d'acide sulfonique, y compris les dérivés
de phtalocyanine de cuivre, les sels de sodium, les sels
30 d'ammonium, les sels de potassium, et les sels de lithium.

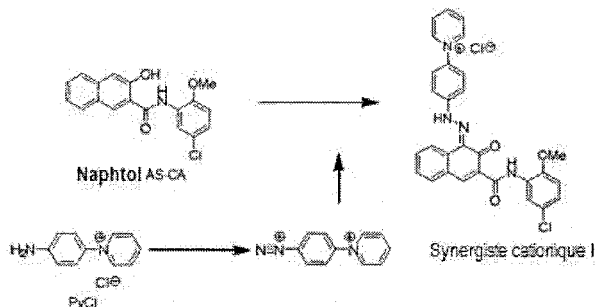
Exemples

Les exemples qui suivent décrivent la préparation de dispersions aqueuses de pigment qui est d'abord dispersé par des synergistes cationiques, en devenant ensuite des dispersions de pigment anioniques par addition de dispersants polymères anioniques. Ces dispersions de pigment présentent des propriétés améliorées par rapport à des exemples comparatifs, qui englobent une dispersion de pigment dispersé par un polymère anionique, une dispersion de pigment dispersé par un synergiste anionique, et une dispersion de pigment d'abord dispersé par des tensioactifs cationiques conventionnels, opération suivie de l'addition de dispersants polymères anioniques.

15

Exemple 1

Cet exemple décrit la synthèse d'un synergiste "synergiste cationique I"). Le schéma de synthèse est indiqué ci-dessous.



20

Dans un flacon Erlenmeyer de 250 ml, on introduit 14,6 g de chlorure de 1-(4-aminophényl)pyridin-1-ium ("PyCl"), 20 g d'eau glacée désionisée, et 80 g d'eau désionisée, sous agitation. Après que tout le PyCl solide a été dissous, on ajoute 40 ml de nitrite de sodium 2 M à cette solution que l'on place ensuite dans un bain d'eau glacée et refroidi moins de 5°C. Dans un flacon Erlenmeyer de 500 ml séparé immergé dans un bain d'eau glacée, on ajoute 50 ml d'eau glacée désionisée et 200 ml d'une solution de HCl 1 M. On soumet l'amine dans la solution de PyCl préparée ci-dessus à une diazotation par addition goutte à goutte de

30

la solution froide de HCl. On détruit l'acide nitreux en excès en ajoutant environ 2 g d'acide sulfamique. On maintient cette solution de diazo-PyCl dans un bain d'eau glacée jusqu'à utilisation dans la réaction de couplage.

5 Dans un flacon de 2 litres séparé, on dissout 22,89 g de N-(5-chloro-2-méthoxyphényl)-3-hydroxy-2-naphtamide (disponible chez TCI sous l'appellation Naphthol AS-CA) dans 37,5 ml d'une solution de NaOH 2 M et 250 ml d'éthanol. On refroidit la solution résultante à 5°C. On
10 ajoute à cette solution, goutte à goutte, la solution de diazo-PyCl en agitant vigoureusement sur une période de temps de 40 minutes à 1 heure. Comme la solution devient très visqueuse durant la période d'addition, on ajoute encore 200 ml d'éthanol et 300 ml de méthanol pour assurer
15 un bon mélange. Durant toute la période d'addition, on ajoute environ 50 ml de NaOH 2 M au mélange réactionnel pour maintenir un pH supérieur à 12. On laisse le mélange réactionnel remonter progressivement à la température ambiante puis on l'agite à la température ambiante jusqu'au
20 lendemain. On retire par filtration le précipité rouge résultant, on le lave à l'eau désionisée et on le sèche dans un four sous vide à 60°C, ce qui donne 32,4 g du synergiste cationique I.

25 Exemple 2

Cet exemple décrit la préparation d'un composite comprenant un pigment, un synergiste, et un polymère ayant une charge opposée et supérieure à celle du synergiste. Le polymère utilisé dans cet exemple est Joncryl® 683, un
30 copolymère de styrène-acide acrylique disponible chez BASF ayant un indice d'acide de 165 et une MW de 7000-9000.

On combine 3,3 g du synergiste cationique I préparé dans l'Exemple 1 avec 73,3 g de Pigment Red 269 (gâteau pressé à 46,4 % d'extrait sec ; disponible chez Sun
35 Chemical Corporation, Cincinnati, OH) et 128 g d'eau désionisée. On soumet ce mélange à une sonification à environ 10°C avec un sonificateur à sonde Misonix® pendant

1 heure pour obtenir une dispersion rouge faiblement visqueuse ayant une granulométrie moyenne d'environ 255 nm (déterminée par utilisation d'un analyseur de taille de particule Microtrac®). On ajoute à cette dispersion de PR269 30,1 g de solution de polymère Joncryl® 683 (7,65 g de Joncryl® 683 et 1,25 g de KOH dans 21,2 g d'eau désionisée) en agitant rapidement. Au cours de l'addition de la solution de polymère Joncryl® 683, la viscosité de la dispersion augmente jusqu'à prendre la forme d'un gel puis redevient un mélange final faiblement visqueux. La viscosité résulte vraisemblablement de changements dans les charges de surface de la dispersion de PR269 passant d'une charge initiale cationique à une charge finale anionique. Puis on laisse le mélange sous agitation pendant 5 minutes, ce qui donne des particules ayant une granulométrie moyenne d'environ 244 nm. On soumet la dispersion à une sonification à environ 10°C pendant encore une heure, ce qui donne une dispersion rouge ayant une granulométrie moyenne d'environ 163 nm. On centrifuge la dispersion résultante à 2500 G pendant environ 30 minutes puis on la décante pour isoler le produit. On obtient 320 g d'une dispersion aqueuse finale de Joncryl® 683/PR269 dispersé avec le synergiste cationique I, contenant 12,6 % d'extrait sec. Le Tableau 1 ci-dessous liste la distribution de granulométrie finale.

Exemple 3

On combine 3,3 g du synergiste cationique I préparé dans l'Exemple 1 avec 73,3 g de Pigment Red 269 (gâteau pressé à 46,4 % d'extrait sec ; disponible chez Sun Chemical Corporation, Cincinnati, OH) et 128 g d'eau désionisée. On soumet ce mélange à une sonification à environ 10°C avec un sonificateur à sonde Misonix® pendant 1 heure pour obtenir une dispersion rouge faiblement visqueuse ayant une granulométrie moyenne d'environ 180 nm. On ajoute à cette dispersion de PR269 40 g de solution de polymère Joncryl® 683 (5,1 g de Joncryl® 683 et 0,84 g de

KOH dans 34,06 g d'eau désionisée) en agitant rapidement. Au cours de l'addition de la solution de polymère Joncryl® 683, la viscosité de la dispersion augmente jusqu'à prendre la forme d'un gel puis redevient un mélange final faiblement visqueux. La viscosité résulte vraisemblablement de changements dans les charges de surface de la dispersion de PR269 passant d'une charge initiale cationique à une charge finale anionique. Puis on laisse le mélange sous agitation pendant 5 minutes, ce qui donne des particules ayant une granulométrie moyenne d'environ 200 nm. On soumet la dispersion à une sonification à environ 10°C pendant encore une heure. On centrifuge la dispersion résultante à 2500 G pendant environ 30 minutes puis on la décante pour isoler le produit. On obtient 270 g d'une dispersion aqueuse finale de Joncryl® 683/PR269 dispersé avec le synergiste cationique I, contenant 15 % d'extrait sec (voir le Tableau 1 pour la distribution de granulométrie).

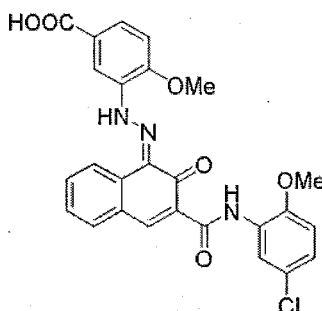
Exemple Comparatif A

Cet exemple décrit la préparation d'une dispersion de pigment/polymère sans synergiste. On combine 29,5 g de solution de polymère Joncryl® 683 (7,5 g de Joncryl® 683 et 1,24 g de KOH dans 20,76 g d'eau désionisée) avec 86,2 g de Pigment Red 269 (gâteau pressé à 46,4 % d'extrait sec ; disponible chez Sun Chemical Corporation, Cincinnati, OH) et 128 g d'eau désionisée, et on soumet le tout à une sonification à environ 10°C avec un sonificateur à sonde Misonix® pendant 1 heure pour obtenir une dispersion rouge ayant une granulométrie moyenne d'environ 165 nm. Après la sonification, on soumet la dispersion à une sonification pendant encore une heure, on centrifuge la dispersion résultante à 2500 G pendant environ 30 minutes puis on la décante pour isoler le produit. On obtient 240 g d'une dispersion aqueuse finale de PR269 dispersé avec du Joncryl® 683, contenant 18,9 % d'extrait sec (voir le Tableau 1 pour la distribution de granulométrie). Pour cette dispersion, la viscosité reste faible et la charge de

surface reste anionique sur toute la période.

Exemple Comparatif B

5 Cet exemple décrit la préparation d'une dispersion de pigment/synergiste sans polymère. On peut préparer le synergiste I PR269 anionique, décrit ci-dessous, par exemple en utilisant le mode opératoire décrit dans le brevet US 7 223 302 B2.



10

Synergiste I PR269

On combine 3,2 g de synergiste I PR269 avec 0,91 g d'une solution à 45 % de KOH, 69 g de Pigment Red 269 (gâteau pressé à 46,4 % d'extrait sec ; disponible chez Sun Chemical Corporation, Cincinnati, OH) et 162 g d'eau désionisée. On soumet le mélange à une sonification à environ 10°C avec un sonificateur à sonde Misonix® pendant 1 heure pour obtenir une dispersion rouge ayant une granulométrie moyenne d'environ 158 nm. On soumet ensuite cette dispersion à une sonification pendant encore une 15 heure. On centrifuge la dispersion résultante à 2500 G pendant environ 30 minutes puis on la décante pour isoler le produit. On obtient 220 g d'une dispersion aqueuse finale de PR269 dispersé avec le synergiste contenant 20 15,2 % d'extrait sec (voir le Tableau 1 pour la distribution de granulométrie). Pour cette dispersion, la 25 viscosité est faible et les charges de surface restent anioniques sur toute la période.

Exemple Comparatif C

Cet exemple décrit la préparation d'une dispersion de pigment/tensioactif cationique en outre combinée avec un polymère anionique, dans laquelle le tensioactif cationique n'est pas un synergiste. On combine 1,33 g du tensioactif cationique bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) avec 69 g de Pigment Red 269 (gâteau pressé à 46,4 % d'extrait sec ; disponible chez Sun Chemical Corporation, Cincinnati, OH) et 138 g d'eau désionisée, et on soumet le tout à une sonification à environ 10°C avec un sonificateur à sonde Misonix® pendant 1 heure pour obtenir une dispersion rouge faiblement visqueuse ayant une granulométrie moyenne d'environ 154 nm. On ajoute à cette dispersion de PR269 45,8 g de solution de polymère Joncryl® 683 (6,0 g de Joncryl® 683 et 0,99 g de KOH dans 38,8 g d'eau désionisée) en agitant rapidement. Au cours de l'addition de la solution de polymère Joncryl® 683, la viscosité de la dispersion augmente jusqu'à prendre la forme d'un gel puis redevient un mélange final faiblement visqueux. La viscosité résulte vraisemblablement de changements dans les charges de surface de la dispersion de PR269 passant d'une charge initiale cationique à une charge finale anionique. Une fois l'addition terminée, on laisse le mélange sous agitation pendant 5 minutes, ce qui donne des particules ayant une granulométrie moyenne d'environ 203 nm. On soumet la dispersion à une sonification à environ 10°C pendant encore une heure, ce qui donne une dispersion rouge ayant une granulométrie moyenne d'environ 145 nm. On centrifuge la dispersion résultante à 2500 G pendant environ 30 minutes puis on la décante pour isoler le produit. On obtient 260 g d'une dispersion aqueuse finale de Joncryl® 683/PR269 dispersé avec le CTAB, contenant 14,1 % d'extrait sec (voir le Tableau 1 pour la distribution de granulométrie).

Tableau 1

Echantillons	Composition de dispersant pour le Pigment Red 269	% d'extrait sec	pH	Granulométrie moyenne (nm)	Granulométrie D ₁₀₀ (nm)
Exemple 2	Synergiste cationique I et Joncryl® 683	12,6	8,76	155	486
Exemple 3	Synergiste cationique I et Joncryl® 683	15,0	8,70	150	409
Exemple Comparatif A	Joncryl® 683	18,9	9,40	144	409
Exemple Comparatif B	Synergiste PR269 I	15,2	9,63	138	344
Exemple Comparatif C	CTAB cationique et Joncryl® 683	14,1	8,45	145	409

Exemple 4

5 Cet exemple décrit la préparation de compositions d'encre pour jet d'encre et un test de stabilité.

On combine les dispersions aqueuses des Exemples 2 et 3 et des Exemples Comparatifs A-C avec les composants du Tableau 2 pour préparer des compositions d'encre. On enregistre immédiatement le pH, la distribution de granulométrie (c'est-à-dire la granulométrie moyenne et la granulométrie D₁₀₀) et la viscosité de ces cinq encres après la préparation des encres (temps = initial) et après 1 semaine de chauffage dans un four à 60°C (temps = semaine 1). Les caractéristiques physiques enregistrées des encres sont indiquées dans le Tableau 3. D₁₀₀ est la granulométrie la plus importante des mesures, pour laquelle 100 % de la population de particules sont inférieurs à D₁₀₀.

20

Tableau 2

Ingrédient	Quantité (% en poids)
Pigment	4,5 %
Glycérol	40 %
Surfynol 465*	1,0 %
Eau	54,5 %

* SURFYNOL® 465 est un tensioactif non-ionique d'Air Products.

Tableau 3

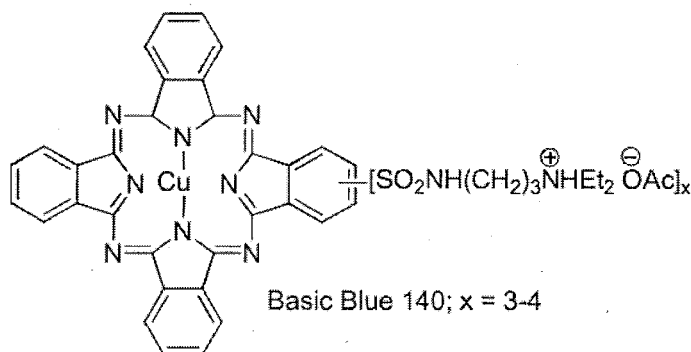
Echantillons	Temps	pH	Granulométrie moyenne (nm)	Granulométrie à 100 % (nm)	Viscosité (cP)
Exemple 2	Initial	8,41	147	409	4,22
	Semaine 1	8,26	179	687	6,22
Exemple 3	Initial	8,41	154	409	5,08
	Semaine 1	8,05	196	578	7,22
Exemple Comparatif A	Initial	8,52	135	344	4,72
	Semaine 1	8,42	451	1635	17,3
Exemple Comparatif B	Initial	8,69	133	344	4,94
	Semaine 1	8,76	388	972	15,3
Exemple Comparatif C	Initial	8,08	140	409	4,26
	Semaine 1	7,99	691	2750	14,3

Comme cela apparaît de façon évidente à partir des résultats du Tableau 3, les encres d'enregistrement par jet d'encre des particules de PR269 composites des Exemples 2 et 3, dans lesquelles les pigments sont d'abord dispersés par des synergistes cationiques et ensuite combinés avec des dispersants polymères anioniques, présentent une excellente stabilité, c'est-à-dire de petits changements de la distribution de granulométrie (granulométrie moyenne) et de la viscosité après 1 semaine de chauffage. A l'inverse, (1) l'encre d'enregistrement par jet d'encre de l'Exemple Comparatif A, qui comprend des dispersions de PR269 dispersé uniquement par un dispersant polymère anionique, devient très instable après 1 semaine de chauffage, comme le prouvent une augmentation de plus de 230 % de la granulométrie moyenne et un bond de plus de 260 % de la viscosité ; (2) l'encre d'enregistrement par jet d'encre de l'Exemple Comparatif B, qui comprend des particules de PR269 dispersées uniquement par des synergistes anioniques, devient très instable après 1 semaine de chauffage, comme le prouvent une augmentation de plus de 190 % de la granulométrie moyenne et un bond de plus de 210 % de la viscosité ; (3) l'encre d'enregistrement par jet d'encre de

l'Exemple Comparatif C, qui comprend des dispersions de PR269 d'abord dispersé par un tensioactif cationique non synergiste (CTAB) et en outre combiné avec des dispersants polymères anioniques, devient très instable après 1 semaine de chauffage, comme le prouvent une augmentation de plus de 390 % de la granulométrie moyenne et un bond de plus de 230 % de la viscosité.

Exemple 5

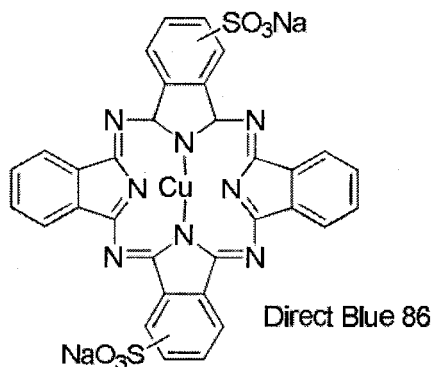
Cet exemple décrit la préparation d'une dispersion de PB15:4 contenant du Basic Blue 140, ayant la structure ci-dessous :



On mélange 155,3 g de Pigment Blue 15:4 (gâteau pressé à 32,4 %, obtenu auprès de Sun Chemical), équivalant à 50 g de pigment sec, avec 12,5 g de Cartasol Turquoise KRL liquide (Basic Blue 140, CAS# 61724-62-7, Clariant Corporation ; teneur en colorant environ 20 %) et 183 ml d'eau DI. On homogénéise le mélange en utilisant un mélangeur à rotor-stator Silverson LR4RT-A pendant 60 minutes puis on le soumet à une sonification pendant 60 minutes en utilisant le sonificateur discontinu Misonix à une puissance de 183 W. On soumet la dispersion à une diafiltration sur une membrane GE de 50 nm jusqu'à ce que la conductivité atteigne 250 microsiemens et on la centrifuge à 2500 g pendant 30 minutes. La dispersion cationique résultante a une Mv de 100,9 nm (Nanotrak) et une teneur en extrait sec de 13,2.

Exemple 6

Cet exemple décrit la préparation d'une dispersion de PB15:4 contenant du Direct Blue 86, ayant la structure ci-dessous :



5

On mélange 155,3 g de Pigment Blue 15:4 (gâteau pressé à 32,4 %, obtenu auprès de Sun Chemical), équivalant à 50 g de pigment sec, avec 4,5 g de Direct Blue 86 (TCI Chemicals, teneur en colorant 89 % ; le reste est constitué de chlorure de sodium et de sulfate de sodium ; la teneur en colorant est de 4 g ou 8 % par rapport au poids du pigment) et 200 ml d'eau DI. On homogénéise le mélange en utilisant un mélangeur à rotor-stator Silverson LR4RT-A pendant 60 minutes puis on le soumet à une sonification pendant 60 minutes en utilisant le sonificateur discontinu Misonix à une puissance de 183 W. On soumet la dispersion à une diafiltration sur une membrane GE de 50 nm jusqu'à ce que la conductivité atteigne 250 microsiemens et on la centrifuge à 2500 g pendant 30 minutes. La dispersion cationique résultante a une Mv de 134,3 nm (Nanotrak), une teneur en contre-ion sodium de 3454 ppm (sur la base de l'extrait sec) et une teneur en extrait sec de 12,0 %.

10

15

20

Exemple 7

25

30

Cet exemple décrit la préparation d'une dispersion de PB15:4 contenant du Direct Blue 199, qui est un sel tétrasodique de phtalocyanine de cuivre tétrasulfonée. On utilise le mode opératoire de l'Exemple 6 avec 16 g de Direct Blue 199 (Permalite FBL 400 % d'après les standards de colorants ; la teneur en colorant est de 60 % ; le reste

est constitué de chlorure de sodium et de sulfate de sodium ; la teneur en colorant pur est de 4 g ou 8 % par rapport au poids du pigment). La dispersion cationique résultante a une Mv de 126,8 nm (Nanotracs), une teneur en contre-ion sodium de 2887 ppm (sur la base de l'extrait sec) et une teneur en extrait sec de 10,9 %.

Exemple 8

Cet exemple décrit la préparation d'une dispersion de PB15:4 contenant de l'Acid Blue 185, qui est un sel trisodique de phtalocyanine de cuivre trisulfonée. On utilise le mode opératoire de l'Exemple 6 avec 16 g d'Acid Blue 185 (Permalon M5G d'après les standards de colorants ; la teneur en colorant est de 60 % ; le reste est constitué de chlorure de sodium et de sulfate de sodium ; la teneur en colorant pur est de 4 g ou 8 % par rapport au poids du pigment). La dispersion cationique obtenue a une Mv de 123,4 nm (Nanotracs), une teneur en contre-ion sodium de 2247 ppm (sur la base de l'extrait sec) et une teneur en extrait sec de 13,2 %.

Exemple 9 : vieillissement à la chaleur

On effectue un vieillissement à la chaleur des dispersions telles quelles et en mélange aqueux à 4 % d'extrait sec contenant 10 % d'éther monobutylique de triéthylèneglycol (TEGMBE). On vieillit les matériaux à la chaleur pendant 6 semaines à 60°C, et on mesure la granulométrie, la viscosité et la filtrabilité (filtre à seringue en polypropylène de 1 µm) au bout de 1, 2 et 6 semaines.

Les propriétés physiques de ces échantillons après vieillissement à la chaleur à 60°C pendant 6 semaines sont présentées dans le Tableau 4. Le Tableau 4 indique aussi le pourcentage de changement de chaque propriété.

Tableau 4

Exemple	Synergiste	% de changement de Mv	% de changement de viscosité	Filtrabilité
5	Basic Blue 140	5	5	Réussie
6	Direct Blue 86	-9	3	Réussie
7	Direct Blue 199	-1	3	Réussie
8	Acid Blue 185	-1	-1	Réussie
1 + TEGMBE	Basic Blue 140	7	7	Réussie
2 + TEGMBE	Direct Blue 86	-1	5	Réussie
3 + TEGMBE	Direct Blue 199	7	7	Réussie
4 + TEGMBE	Acid Blue 185	1	5	Réussie

Un changement des propriétés physiques inférieur à 20 % indique une dispersion stable. D'après le Tableau 4, on peut voir que les changements des propriétés physiques sont bien situés dans des limites acceptables (changements inférieurs à 10 %) pour chaque dispersion des Exemples 5 à 8.

L'utilisation des termes "un", "une" et "le/la" doit être comprise comme couvrant tant le singulier que le pluriel, sauf mention contraire indiquée ici ou sauf contradiction claire du fait du contexte. Les termes "comprenant", "ayant", "englobant" et "contenant" doivent être compris comme des termes ouverts (c'est-à-dire "englobant, mais sans s'y limiter"), sauf mention contraire. La récitation de plages de valeurs est ici simplement destinée à servir de procédé abrégé pour se référer individuellement à chaque valeur séparée se trouvant dans une telle plage, sauf mention contraire, chaque valeur séparée étant incorporée dans cette description comme si elle y était individuellement indiquée. Tous les procédés décrits ici peuvent être mis en œuvre dans n'importe quel ordre, sauf mention contraire ou contradiction claire du fait du contexte. L'utilisation de l'un quelconque ou de la totalité des exemples, ou d'un vocabulaire illustratif (par exemple "tel

que"), proposés dans la présente, est destinée uniquement à mieux éclairer l'invention et n'impose aucune limitation à la portée de l'invention, sauf affirmation contraire.

REVENDICATIONS

1. Particules composites comprenant :
un pigment ;
5 au moins un synergiste ionique adsorbé sur la surface
du pigment ; et
au moins un polymère ionique revêtant la surface du
pigment comprenant l'au moins un synergiste,
dans lesquelles l'au moins un synergiste et l'au moins
10 un polymère ont des charges opposées, et
dans lesquelles, dans le composite, la charge totale
de l'au moins un polymère est supérieure à la charge totale
de l'au moins un synergiste.
- 15 2. ~~Particules composites~~ selon la revendication 1,
dans lesquelles le revêtement comprend l'au moins un
polymère revêtant partiellement le pigment.
3. Particules composites selon la revendication 1,
20 dans lesquelles le revêtement comprend l'au moins un
polymère encapsulant le pigment.
4. Particules composites selon l'une quelconque des
revendications 1 à 3, dans lesquelles l'au moins un
25 synergiste est anionique et l'au moins un polymère est
cationique.
5. Particules composites selon l'une quelconque des
revendications 1 à 3, dans lesquelles l'au moins un
30 synergiste est cationique et l'au moins un polymère est
anionique.
6. Particules composites selon l'une quelconque des
revendications 1 à 5, dans lesquelles l'au moins un
35 synergiste ionique est choisi parmi les sels d'acides
carboxyliques, d'acides sulfoniques, d'acides
phosphoniques, d'hydroxyles, et d'amines.

7. Particules composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, lesquelles particules ont une granulométrie moyenne située dans la plage allant de 50 nm à 600 nm.

8. Particules composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, lesquelles particules ont une granulométrie moyenne située dans la plage allant de 50 nm à 400 nm.

9. Particules composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, lesquelles particules ont une granulométrie moyenne située dans la plage allant de 50 nm à 200 nm.

10. Particules composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lesquelles le pigment est un pigment organique.

11. Particules composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lesquelles l'au moins un polymère ionique est choisi parmi les sels d'acides carboxyliques, d'acides sulfoniques, d'acides phosphoniques, d'hydroxyles, et d'amines.

12. Particules composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lesquelles l'au moins un polymère est anionique et est choisi parmi les polymères à base d'acrylate, les polyuréthanes, et les polyesters.

13. Particules composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lesquelles l'au moins un polymère a un indice d'acide d'au moins 20.

14. Particules composites selon la revendication 13, dans lesquelles l'au moins un polymère est choisi parmi les

polyuréthanes,

5 15. Particules composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lesquelles l'au moins un polymère a un indice d'acide d'au moins 50.

10 16. Particules composites selon la revendication 15, dans lesquelles l'au moins un polymère est choisi parmi les polymères à base d'acrylate.

15 17. Particules composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lesquelles le rapport en poids synergiste/pigment est situé dans la plage allant de 0,01 à 0,5.

20 18. Particules composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lesquelles le rapport en poids polymère/pigment est situé dans la plage allant de 0,01 à 3.

25 19. Particules composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lesquelles le pigment et l'au moins un synergiste ont au moins un groupe ionique rattaché.

30 20. Particules composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lesquelles l'au moins un synergiste est un dérivé du pigment.

35 21. Particules composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lesquelles le pigment et l'au moins un synergiste sont des dérivés du même chromophore.

22. Dispersion comprenant les particules composites de l'une quelconque des revendications 1 à 21.

23. Dispersion selon la revendication 22, dans

laquelle, suite à un vieillissement à 60°C pendant 7 jours, la granulométrie moyenne des particules composites augmente d'au plus 200 % de la granulométrie moyenne initiale.

- 5 24. Dispersion selon la revendication 22, dans laquelle, suite à un vieillissement à 60°C pendant 7 jours, la granulométrie moyenne des particules composites augmente d'au plus 100 % de la granulométrie moyenne initiale.
- 10 25. Dispersion selon la revendication 22, dans laquelle, suite à un vieillissement à 60°C pendant 7 jours, la granulométrie moyenne des particules composites augmente d'au plus 50 % de la granulométrie moyenne initiale.
- 15 26. Dispersion selon la revendication 22, dans laquelle, suite à un vieillissement à 60°C pendant 7 jours, la viscosité de la dispersion augmente d'au plus 100 % de la viscosité initiale.
- 20 27. Dispersion selon la revendication 22, dans laquelle, suite à un vieillissement à 60°C pendant 7 jours, la viscosité de la dispersion augmente d'au plus 50 % de la viscosité initiale.
- 25 28. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 22 à 27, dans laquelle le pigment est présent dans la dispersion en une quantité située dans la plage allant de 1 % à 30 %.
- 30 29. Composition d'encre pour jet d'encre comprenant les particules composites de l'une quelconque des revendications 1 à 21 dans un véhicule liquide.
- 35 30. Composition d'encre pour jet d'encre selon la revendication 29, dans laquelle le véhicule liquide est un véhicule aqueux.

31. Composition d'encre pour jet d'encre comprenant la dispersion de l'une quelconque des revendications 22 à 28.

5 32. Procédé pour fabriquer des particules composites, comprenant :

la combinaison d'un pigment avec au moins un synergiste ionique adsorbé sur la surface du pigment ;

10 le revêtement de la surface du pigment comprenant l'au moins un synergiste avec au moins un polymère ionique,

dans lequel l'au moins un synergiste et l'au moins un polymère ont des charges opposées, et

15 dans lequel, dans le composite, la charge totale de l'au moins un polymère est supérieure à la charge totale de l'au moins un synergiste.