



Office de la Propriété  
Intellectuelle  
du Canada

Un organisme  
d'Industrie Canada

Canadian  
Intellectual Property  
Office

An agency of  
Industry Canada

CA 2876352 A1 2013/12/27

(21) **2 876 352**

(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN  
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2013/06/24  
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2013/12/27  
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2014/12/11  
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2013/051471  
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2013/190251  
(30) **Priorité/Priority:** 2012/06/22 (FR1255925)

(51) **Cl.Int./Int.Cl. C09D 11/00** (2014.01),  
**C09D 17/00** (2006.01)  
(71) **Demandeur/Applicant:**  
SEB SA, FR  
(72) **Inventeurs/Inventors:**  
CAILLIER, LAURENT, FR;  
LE BRIS, STEPHANIE, FR  
(74) **Agent:** GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) **Titre : ENCRE PARTICULAIRE THERMOSTABLE POUR APPLICATION JET D'ENCRE**  
(54) **Title: HEAT-STABLE PARTICULATE INK FOR INKJET USE**

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne une composition particulaire thermostable pour application jet d'encre, de préférence pigmentée et comprenant 10 à 95 % en poids d'eau par rapport au poids total de la composition, et 90 à 5% en poids d'au moins un liant thermostable fluoré se présentant sous forme de particules, dont l'une au moins des dimensions caractéristiques est inférieure à 800 nm.



## (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

VERSION CORRIGÉE

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
27 décembre 2013 (27.12.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2013/190251 A8**(51) Classification internationale des brevets :  
C09D 11/00 (2006.01) C09D 17/00 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2013/051471(22) Date de dépôt international :  
24 juin 2013 (24.06.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1255925 22 juin 2012 (22.06.2012) FR(71) Déposant : SEB SA [FR/FR]; Les 4M, Chemin du Petit  
Bois, F-69130 Ecully (FR).(72) Inventeurs : CAILLIER, Laurent; 8 Allée des Clo-  
chettes, F-74150 Rumilly (FR). LE BRIS, Stéphanie; 36  
Rue Croix d'Or, F-73000 Chambéry (FR).(74) Mandataire : LAUDE DUVAL, Emmanuelle; Novagraaf  
Technologies, 122, Rue Edouard Vaillant, F-92593 Leval-  
lois-Perret Cedex (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,  
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,  
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,  
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(48) Date de publication de la présente version corrigée :  
27 novembre 2014(15) Renseignements relatifs à la correction :  
voir la Notice du 27 novembre 2014

(54) Title : HEAT-STABLE PARTICULATE INK FOR INKJET USE

(54) Titre : ENCRE PARTICULAIRE THERMOSTABLE POUR APPLICATION JET D'ENCRE

(57) Abstract : The present invention relates to a heat-stable particulate composition for inkjet use, preferably pigmented and including 10 wt % to 95 wt % of water relative to the total weight of the composition, and 90 wt % to 5 wt % of at least one fluorinated heat-stable binder in particle form, at least one of the characteristic dimensions thereof being smaller than 800 nm.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition particulaire thermostable pour application jet d'encre, de préférence pigmentée et comprenant 10 à 95 % en poids d'eau par rapport au poids total de la composition, et 90 à 5 % en poids d'au moins un liant thermostable fluoré se présentant sous forme de particules, dont l'une au moins des dimensions caractéristiques est inférieure à 800 nm.



WO 2013/190251 A8

**Encre particulaire thermostable pour application jet d'encre.**

La présente invention concerne de manière générale la formulation d'une composition ou encre particulaire thermostable pour application jet d'encre, pouvant être utilisé sur tout type de substrat, mais en particulier sur des substrats qui sont, lors de leur fabrication ou de leur utilisation, soumis à des températures élevées (notamment à des températures supérieures ou égales à 250°C).

Le domaine visé est en premier lieu celui des articles culinaires, mais la présente invention peut également concerner tout autre type d'articles devant être mis en forme et/ou soumis à de hautes températures d'usage, tels que la semelle d'un fer à repasser, ou encore les plaques d'un fer à lisser, la cuve d'une friteuse ou d'une machine à pain, le bol d'un « *blender* ».

Par encre (ou composition) particulaire thermostable pour application jet d'encre, on entend au sens de la présente invention une composition aqueuse apte à être éjectée par un dispositif d'impression par jet d'encre, qui comporte au moins un liant thermostable fluoré.

Si la composition ne comporte pas de pigment thermostable, l'encre est transparente et constitue plutôt un vernis, ce type d'encre étant par exemple utilisé lorsque l'on veut obtenir un pelliculage ou un effet de relief.

Si la composition comporte, outre le liant thermostable fluoré, également au moins un pigment thermostable, elle constitue véritablement une encre dans le sens habituel du terme.). Dans le cadre de la présente invention, une composition particulaire thermostable est telle que le résultat de l'impression ne présente pas d'évolution sensible, non désirée ou incontrôlée, de couleur ou de propriétés après une exposition à au moins une température de 110°C, et surtout à des températures d'au moins 250°C.

Par liant, on entend au sens de la présente invention un composé chimique de haute masse moléculaire (supérieure à 1000 Da) présent initialement dans l'encre, capable de former

un feuil par séchage, par coalescence ou par traitement thermique.

Par liant thermostable, on entend un liant qui, une fois le feuil formé, est stable en température et ne présente pas d'évolution (par exemple des coupures de chaîne) y compris à  
5 des températures d'au moins 250°C.

Par pigment thermostable, on entend, au sens de la présente invention, une substance colorante insoluble ou particulière, qui présente une bonne tenue thermique ou en  
10 d'autres termes qui présente des propriétés physico-chimiques stables en fonction de la température.

Dans le cadre de la présente invention, les pigments thermostables englobent également les pigments thermochromes, dont le comportement stable en fonction de la température  
15 s'exprime par leur aptitude à présenter le même contraste coloristique en fonction de la température et ce, même après avoir été exposé préalablement à une température supérieure à celle de leur changement de couleur.

Plusieurs types de techniques sont connus pour décorer un article culinaire. Notamment, il est connu de l'homme du  
20 métier d'utiliser les techniques de sérigraphie ou de tampographie pour appliquer des motifs sur des surfaces planes afin de les décorer. Ces techniques autorisent une opération de mise en forme de l'article réalisée suite à l'application des motifs par sérigraphie ou tampographie.  
25

Si l'on utilise la sérigraphie (ou la tampographie) pour appliquer des motifs colorés multicolores, plusieurs opérations de sérigraphie (ou la tampographie) doivent alors être effectuées l'une à la suite de l'autre suivant le nombre  
30 de couleurs : chaque couleur nécessite une passe de sérigraphie (ou de tampographie), étant entendu que chaque impression doit être suivie d'une opération de séchage avant impression de la couche d'encre suivante. Une telle technique d'impression n'est rentable que lorsque l'on applique la même  
35 image ou le motif sur un grand nombre de supports. Pour l'impression d'un petit nombre de pièces, une sérigraphie (ou tampographie) en plusieurs couleurs est très coûteuse et n'est absolument pas rentable dans la mesure où un écran (ou

une empreinte gravée) séparé est nécessaire pour chaque couleur de base. En outre, le coût de la confection et du nettoyage de l'écran de sérigraphie est élevé, le temps de réalisation de l'écran est long ce qui nécessite une planification sans faille des fabrications. Par ailleurs le changement de teinte même s'il est réalisé dans un graphisme identique nécessite un nettoyage soigné qui réduit le temps de production. (Idem pour l'empreinte gravée). En outre, les techniques de sérigraphie et de tampographie génèrent des stocks importants de produits et de composants intermédiaires (notamment les encres, les écrans, les calottes semi-finies, etc.).

Il est également connu d'utiliser la technique d'impression par sublimation pour obtenir un article culinaire décoré. De façon générale, la sublimation est la transformation d'un corps solide en gaz ou en vapeur, sans passage par l'état liquide. Selon la technique d'impression par sublimation, le motif initialement imprimé sur un support (papier ou film plastique) est plaqué sous pression sur la surface de l'article à décorer, puis l'ensemble est brièvement porté à une température comprise entre 150°C et 210°C. L'impression par sublimation traditionnelle n'est employée que sur des articles de forme plate, car la pression du support sur un article de forme non plate mène à son plissement et conséquemment à des défauts d'impression. Cependant, il est connu, de par les documents référencés EP 0451067 et EP 544603, des perfectionnements du procédé d'impression par sublimation qui permettent la décoration de toutes les faces d'un article de forme quelconque. Cependant, de tels perfectionnements rendent les procédés d'impression par sublimation très complexes à mettre en œuvre et peu productifs.

Par ailleurs, il est connu d'utiliser une technique d'impression dite à jet d'encre qui consiste à projeter des gouttelettes d'encre depuis une petite ouverture jusqu'à des positions parfaitement déterminées sur un support, de manière à créer une image. L'impression à jet d'encre est la seule technique d'impression sans contact.

On distingue deux types de techniques d'impression à jet d'encre : la première est dite à « jet d'encre continu dévié » (désignée en anglais par les termes « *Continuous Ink Jet* » correspondant à l'abréviation CIJ) et la seconde est  
5 appelée « goutte à la demande » (désignée en anglais par l'expression « *Drop On Demand* » correspondant à l'abréviation DOD).

La technique d'impression à jet d'encre CIJ repose sur la fragmentation contrôlée d'un jet liquide. Des  
10 perturbations provoquent la rupture du jet en gouttelettes de taille maîtrisée, à une vitesse bien déterminée. Cela est obtenu par une synchronisation entre la rupture du jet et sa vitesse. Les gouttelettes d'encre qui atteignent le support d'impression sont sélectionnées de manière électrostatique  
15 (charge des gouttes, puis déviation de ces gouttes par un champ électrique).

Par contre, la technique d'impression à jet d'encre DOD repose sur un procédé physique différent : l'encre se tient dans le réservoir, formant un ménisque au niveau de la buse,  
20 jusqu'à ce qu'une pression appliquée au volume de liquide dépasse la tension superficielle, et permette l'éjection d'une gouttelette. Ce choix technique, qui est majoritaire aujourd'hui, repose sur quatre techniques d'éjection : piézo-électrique, thermique (ou *bubble-jet*), valve-jet (ou jet par  
25 clapet) et par thermofusion. La technique d'éjection piézo-électrique est actuellement la plus développée. Son principe de fonctionnement est le suivant :

- on met en contact le réservoir d'encre du dispositif d'impression en contact avec un  
30 cristal piézo-électrique apte à convertir une excitation électrique (sous forme d'impulsions) en une force mécanique ;
- l'excitation électrique induit une déformation de la paroi du réservoir, qui conduit à une  
35 surpression ;
- cette surpression provoque l'éjection d'une goutte.

La technique d'impression à jet d'encre présente intrinsèquement des avantages qui, parallèlement au développement des outils informatiques et à un accroissement de la qualité et des vitesses d'impression, expliquent son succès.

En termes de procédé, une telle technologie (impression par jet d'encre) permet de limiter le nombre de formulations d'encres à gérer (quatre pour une impression quadrichrome, et six pour une impression hexachrome), ce qui est un avantage indéniable en termes de formulation et de stockage. En outre, L'impression par jet d'encre est une technologie d'impression sans contact avec le support : l'absence de forme imprimante (écran, empreinte gravée, ou substrat pré-imprimé pour sublimation) permet d'éliminer les travaux de préparation nécessaires à la mise en œuvre d'autres techniques d'impression, notamment la préparation des écrans, la gravure des empreintes ou, le cas échéant, des supports (papier ou film plastique). En outre, la gestion dynamique des données d'impression, qui varient plus particulièrement à chaque objet à imprimer, autorise la personnalisation des articles et permet la production de très petites séries, sans induire un coût prohibitif. Il n'y a pas de gaspillage d'encre, la consommation étant réduite au juste nécessaire, et les pertes étant très faibles dans l'équipement en raison de la petitesse des têtes d'impression. Enfin, l'impression par jet d'encre permet des changements de série immédiats et une traçabilité en production. Enfin, l'encombrement d'un dispositif d'impression par jet d'encre est faible par rapport à la succession de machines sérigraphiques ou tampographiques utilisée pour un même rendu.

En termes de produits, l'impression par jet d'encre permet de réaliser des décors pouvant présenter une grande variété des couleurs et des motifs complexes (photos, textures, imitation pierre, bois, marbre...) avec une haute définition. Une telle technologie permet aussi d'imprimer des supports en relief par le biais d'un couplage de la tête avec un robot.

En termes d'applications (au sens de nature des supports utilisés pour appliquer l'encre par impression jet d'encre), outre les travaux de bureau et la personnalisation de documents (décors à la demande ponctuels), les applications de l'impression à jet d'encre sont multiples :  
5 affiches en grand et très grand format, impression sur textiles, décoration de céramique, marquage, adressage, impression sur aliments, dépôt de principes actifs, dépôt de biomatériaux, impressions d'encres conductrices, etc.

10 Parmi les applications de la technique d'impression à jet d'encre, une application concerne la décoration d'articles dont le procédé de fabrication nécessite une cuisson à très haute température comme par exemple les carreaux en céramiques

15 Dans ce domaine, les techniques de fabrication, par exemple le frittage ou la fusion de poudres, prévoient de porter les articles à des températures d'au moins 300°C et pouvant aller jusqu'à 1300°C et au-delà. De ce fait, il n'est pas possible pour imprimer des décors selon la technique du  
20 jet d'encre d'utiliser des encres classiques telles qu'employées dans l'impression papier ou textile, car ce sont des encres aqueuses à base de composés colorants organiques qui ne résistent pas à des températures élevées. Les températures élevées des cycles de cuisson ou d'utilisation  
25 conduisent à une oxydation tant des pigments généralement organiques, mais aussi des liants qui les constituent.

Le but visé par la présente invention est donc de permettre la fabrication, par impression jet d'encre, de couches fonctionnelles ou décoratives sur un article (par  
30 exemple un article culinaire), qui pendant sa fabrication ou son utilisation, est soumis à des températures supérieures à 110°C.

La présente invention a donc pour objet une composition particulière pour application jet d'encre thermostable  
35 comprenant :

- 10 % à 95 % en poids d'eau par rapport au poids total de la composition, et

- 90 % à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition d'au moins un liant thermostable fluoré, ledit liant se présentant sous forme de particules dont l'une au moins des dimensions caractéristiques est inférieure à 800 nm.

Par dimension caractéristique des particules, on entend, au sens de la présente invention, une dimension caractérisant la taille des particules (en l'occurrence le diamètre pour des particules sphériques), mais aussi sa répartition granulométrique, par exemple par les dimensions caractéristiques « D50 » ou « D99 ».

Par le terme « D50 », on entend, au sens de la présente invention la dimension maximale que présentent 50 % des particules (médiane de la répartition particulaire).

Par le terme « D99 », on entend, au sens de la présente invention la dimension maximale que présentent 99 % des particules.

Le liant thermostable dans la composition particulaire selon l'invention permet d'assurer les propriétés de surface et de durabilité de la couche aqueuse d'encre, et dans certains cas de s'exonérer d'une couche protectrice de pelliculage.

De manière avantageuse, la composition particulaire thermostable selon l'invention peut également comprendre au moins un pigment thermostable présent en une quantité telle que ledit liant thermostable fluoré et ledit pigment thermostable représentent de 90 à 5% en poids du poids total de la composition, ledit pigment thermostable se présentant également sous forme de particules dont l'une au moins des dimensions caractéristiques est inférieure à 800 nm.

Une dimension caractéristique de particules de liant, et le cas échéant de pigment, qui est inférieure à 800 nm permet de supprimer, sinon de limiter le risque de bouchage et d'endommagement des buses de la tête d'impression.

A titre de liants thermostables fluorés utilisables dans la composition particulaire thermostable selon l'invention, on peut notamment citer le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le copolymère de

tétrafluoroéthylène et de perfluoropropylvinyléther (PFA), et le copolymère de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoropropène (FEP), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le MVA (copolymère de TFE/PMVE), le terpolymère TFE/PMVE/FAVE, 5 l'ETFE, le polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), leurs copolymères associés et leurs mélanges.

A titre de pigments utilisables dans la composition particulière thermostable selon l'invention, on peut notamment citer les noirs de carbone, les pigments 10 thermostables (par exemple  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , oxyde de fer III, titanate de chrome et antimoine, les silico-aluminates, les jaunes de nickel-titane, le dioxyde de titane, les pigments inorganiques à structure cristalline en spinelle à base de différents oxydes de métaux., les paillettes de mica revêtues 15 d'oxyde de fer ou d'oxyde de titane, les paillettes d'aluminium revêtues d'oxyde de fer, le rouge de pérylène), les pigments semi-conducteurs thermochromes (par exemple les oxydes métalliques semi-conducteurs tels que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , ou  $\text{BiVO}_4$ ...), et leurs mélanges.

20 Ces pigments présentent une excellente résistance à la chaleur, que ce soit les noirs de carbone et les oxydes métalliques ou les molécules organiques telles que le rouge de pérylène qui sont particulièrement stables en température.

Enfin, on peut aussi utiliser à titre de pigments, des 25 particules inorganiques nanométriques de tailles comprises entre 5 et 200 nm, pas forcément colorées en formulation dans l'encre du fait de leur extrême petite taille mais dont la couleur s'exprime après séchage par leur réagglomération en ensembles plus importants typiquement de taille supérieure à 30 350 nm et qui deviennent de ce fait visiblement colorées. Cette solution est particulièrement intéressante car elle garantit un fonctionnement sans bouchage des buses et également une moindre usure de celles -ci.

De manière avantageuse, les particules de liant 35 thermostable, et le cas échéant de pigment thermostable, contenues dans la composition selon l'invention, peuvent présenter une dimension caractéristique inférieure à 400 nm.

L'intérêt d'utiliser des particules présentant de telles dimensions est de pouvoir utiliser des buses présentant elles-mêmes une ouverture de faible dimension, idéalement avec un rapport diamètre des particules/diamètre  
5 ouverture de la buse de l'ordre de 1 pour 100. Il s'ensuit que cela permet de limiter le volume de la goutte. Cela se traduit par des impressions avec des contours plus précis et donc un meilleur rendu. Cela aussi un avantage même lorsque l'on veut réaliser des à-plats (couleur uniforme) car cela  
10 permet de limiter la consommation d'encre.

La composition particulière thermostable (ou encre aqueuse) selon l'invention est compatible avec une utilisation dans un dispositif d'impression par jet d'encre DOD, car elle présente, outre une taille de particules  
15 adaptée aux buses du dispositif d'impression, les propriétés physico-chimiques et rhéologiques suivantes :

- une viscosité comprise entre 2 et 25 mPa.s à la température d'éjection,
- une tension superficielle (gamma) comprise entre 22 et  
20 40 mN/m,

la viscosité et la tension superficielle du fluide étant des paramètres permettant de contrôler la formation de gouttelettes de taille et forme homogène.

En outre, pour ne pas altérer les matériaux  
25 constitutifs de l'ensemble du système d'impression (en particulier la tête d'impression et le système fluidique), le pH de la composition selon l'invention doit être au plus proche de la neutralité.

De manière avantageuse, la composition selon  
30 l'invention comprenant en outre au moins 1% en poids par rapport au poids total de ladite composition d'au moins un composé à évaporation retardée qui présente une tension de vapeur inférieure à celle de l'eau pour une température comprise entre 5°C et 50°C et à pression atmosphérique, ledit  
35 composé se présentant sous une forme au moins partiellement miscible à l'eau.

Par composé à évaporation retardée, on entend, au sens de la présente invention, un composé qui diminue/retarde

l'évaporation de la composition selon l'invention.

En effet, l'encre aqueuse formant un ménisque au niveau de la buse ne doit pas sécher entre deux jets. Pour cela, il est donc préférable que la composition aqueuse selon l'invention ait une tension de vapeur inférieure à celle de l'eau : cela permet de conserver la buse humide, la composition s'évaporant plus lentement que l'eau.

Grâce à la présence d'un composé à évaporation retardée dans la composition aqueuse selon l'invention, on observe qu'à l'extrémité de la buse, le maintien d'une goutte de composition selon l'invention, qui s'enrichit progressivement en composé lors de son séchage, facilite le remouillage de la paroi par la goutte suivante, et de ce fait participe ainsi à la reproductibilité du train de gouttes et donc à la qualité d'impression.

Pour le choix du composé à évaporation retardée parmi un certain nombre de composés, dont les courbes d'évaporation sont quelquefois mal connues, il est possible de s'appuyer sur les données en températures d'ébullition de ces composés. En effet, un composé présentant un point d'ébullition supérieur à 135°C permet généralement d'obtenir un fluide à évaporation retardée utilisable dans la composition particulière thermostable selon l'invention.

Parmi les composés utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer les agents tensioactifs, les agents humectants, les agents anti-mousse, et les solvants solubles ou partiellement solubles dans l'eau. Ces composés permettent d'ajuster les propriétés physico-chimiques de l'encre et ainsi, de moduler la stabilité de son éjection par une tête d'impression, le mouillage du support, la filmification ...

Par agent tensioactif, on entend, au sens de la présente invention, les agents dispersants (pour la stabilisation des pigments notamment), les agents mouillants, les agents émulsifiants et les agents moussants.

A titre de solvants solubles ou partiellement solubles dans l'eau utilisables dans la composition particulière thermostable selon l'invention, on peut notamment citer les

alcools, les glycols, les alkyl-glycols, les phosphates d'alkyles, les acides et leurs dérivés, les amino-alcools et les solvants polaires aprotiques.

5 Par agent humectant, on entend, au sens de la présente invention, un composé qui soit soluble ou partiellement soluble (respectivement miscible ou respectivement partiellement miscible) dans l'eau et qui permet d'augmenter la rétention d'eau de l'encre dans la tête d'impression.

10 A titre d'agents humectants utilisables dans la composition particulière thermostable selon l'invention, on peut notamment citer les sucres, les sels de sodium, de magnésium, de zinc, de calcium d'acides carboxyliques (de préférence avec une chaîne carbonée comprenant plus de 12 atomes de carbone), et l'urée.

15 Certains composés peuvent avoir un double rôle d'agent humectant et de solvant comme par exemple les glycols.

De manière avantageuse, la composition selon l'invention peut comprendre au moins deux composés à évaporation retardée

20 La combinaison de deux composés à évaporation retardée permet d'améliorer sensiblement la qualité de l'encre ou de son rendu. Par exemple, l'un des composés à évaporation retardée peut être choisi pour renforcer la stabilité de la dispersion des pigments ou du liant thermostable et l'autre pour faciliter le mouillage ou l'étalement sur le substrat.

25 De préférence, ces deux composés à évaporation retardée se répartissent comme suit de manière préférentielle :

- o deux agents tensioactifs différents,
- o un agent tensioactif et un solvant, ou
- o un agent tensioactif et un humectant, ou
- 30 o un agent humectant et un solvant, ou
- o deux solvants.

Dans ce cas (au moins deux composés à évaporation retardée dans la composition selon l'invention), la somme des proportions pondérales des deux composés à évaporation retardée est supérieure à 5% en poids, et de préférence supérieure à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Même si l'effet retardateur de ces composés peut

commencer à être observé (pour ce qui concerne l'évaporation des compositions aqueuses selon l'invention) à partir de 5% en poids par rapport au poids total de la composition, cet effet s'accroît avec l'augmentation de cette proportion.

5 Cela se traduit par des durées d'ouverture de la buse de la tête d'impression qui sont de plus en plus importantes, et donc une facilité de mise en œuvre industrielle

De préférence, le rapport pondéral de la quantité du premier composé au second est compris 0.001 et 1000, et  
10 préférentiellement entre 0.01 et 100.

Enfin, outre le ou les liants thermostables et, le cas échéant, les pigments ou les composés à évaporation retardée, etc., la composition selon l'invention peut en outre comprendre les additifs suivants :

- 15           o des agents fixants et/ou pénétrants (notamment pour fixer l'encre sur le support d'impression),
- o des agents biocides et/ou fongicides (notamment pour prévenir le développement de bactéries
- 20           et/ou de champignons),
- o d'agents tampon (pour contrôler le pH),
- o et aussi des agents anticorrosion, antimousse etc.

En l'absence d'un composé à évaporation retardée dans la  
25 composition aqueuse selon l'invention, l'éjection de la composition par la tête d'impression est possible, mais pas dans la durée sans nécessiter d'intervention humaine (pour le nettoyage des buses notamment).

De manière avantageuse, la composition particulière  
30 selon l'invention à base d'un liant thermostable fluoré peut être exempte de pigment et comprendre au moins un solvant, qui est tel que défini précédemment).

Un tel mode de réalisation permet d'obtenir un feuil continu.

35 De manière avantageuse, la composition particulière selon l'invention peut être exempte de pigment et comprendre au moins un agent humectant, qui est tel que défini précédemment.

Un tel mode de réalisation permet l'étalement sur le support de la composition selon l'invention.

De manière générale, quelque soit le mode de réalisation envisagé, la composition selon l'invention peut en outre  
5 comprendre au moins un second liant thermostable non fluoré.

A titre de liants thermostables non fluorés utilisables dans la composition particulière thermostable selon l'invention, on peut notamment citer le polysulfure de phényle (PPS), le polysulfure d'éthylène (PES), les  
10 polyétheréthercétones (PEEK), les polyéthercétones (PEK), et les polyamide-imides (PAI), les polyimides.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

Dans ces exemples, sauf indication contraire, tous les  
15 pourcentages et parties sont exprimés en pourcentages massiques.

## **EXEMPLES**

20

### **Dispositif de décoration fonctionnant par jet d'encre (DOD)**

On utilise comme dispositif d'impression un dispositif de type DOD comprenant une tête d'impression commercialisée sous  
25 la dénomination ARDEJE HA5, comprenant une buse, une chambre et un circuit d'encre.

## **Produits**

30 Compositions particulières thermostables pour application jet d'encre :

- **Véhicule** : eau.
- **solvants** :
  - éthylène-glycol ;
  - 35 - propylène-glycol ;
  - éthanol ;
- **humectant** : glycérol ;
- **pigments** :

- Pigment bleu de type alumino cobalt de la société Shepherd (nom commercial 10C595) ;
- Pigment jaune de type titanate de chrome et d'antimoine de la société Shepherd (nom commercial Y193) ;
- Pigment rouge de type oxyde de fer commercialisé par la société Bayferrox (nom commercial 110M) ;
- Pigment rouge de type rouge de pérylène commercialisé par la société BASF sous la marque Paliogen® Red K 3911 ;
- noir de carbone à surface modifiée proposé par la société Cabot à 20% dans l'eau ;
- **Tensioactifs de type dispersants :**
  - Polymère hyperdispersant de masse moléculaire élevée commercialisé sous la marque SOLSPERSE® par la société LUBRIZOL ;
  - mélange de 50% en poids de DISPERBYK®-190 et de 50% en poids de DISPERBYK®-180, ces deux dispersants étant commercialisés par la société BYK ;
  - Tensioactif non ionique dérivé d'acide gras commercialisé sous la marque TEGO® par la société EVONIK ;
- **Tensioactifs de type mouillant :**
  - tensioactif non ionique: isotridécyl polyéthylèneglycol commercialisé sous la marque GENAPOL® par la société Clariant ;
- **Agents Antimousse :**
  - Huile minérale additivée commercialisée par la société Evonik ;
- **liants thermostables :**
  - **liants thermostables fluorés :**
    - dispersion de PTFE à 58% d'extrait sec commercialisée sous la dénomination commerciale TF 5035Z par la société Dyneon ;
    - dispersion de FEP à 55% d'extrait sec commercialisée sous la dénomination commerciale FEP 6300GZ par la société Dyneon ;
  - **liant thermostable non fluoré**

- résine polyamide-imide commercialisée par la société Solvay sous le nom de Torlon AI30.

## **Tests**

5

### Evaluation de la jettabilité des compositions particulières thermostables pour application jet d'encre

Les grandeurs physico-chimiques telles que le pH de la composition d'encre, la viscosité et la tension superficielle sont des conditions nécessaires mais non suffisantes pour garantir éjection homogène et stable dans le temps de la composition d'encre. En effet, les contraintes subies par un fluide au moment de l'éjection (force de cisaillement et fréquence d'activation) ne sont pas simulables avec des équipements d'analyse classiques.

Il est donc indispensable de valider également la jettabilité d'une formulation (c'est-à-dire la formation de gouttelettes de taille et de forme homogènes avec une vitesse d'éjection suffisante et stabilité dans le temps).

Par jettabilité, on entend, au sens de la présente invention, à la fois que les critères suivants sont remplis par la composition testée:

- 1/ la possibilité qu'une goutte soit éjectée de la buse d'impression ;
- 2/ que le train de gouttes éjectées soit régulier ;
- 3/ que les gouttes ne soient pas déformées : absence de traine (gouttes présentant une forme allongée) et de satellites (gouttes parasites éjectées de manière non orthogonale avec le plan de la buse) ;
- 4/ un temps d'ouverture des buses supérieur à 15 secondes, ce temps d'ouverture correspondant au temps pendant lequel la buse reste exempte de résidus d'évaporation de l'encre

La jettabilité des compositions testées est évaluée à l'aide d'un dispositif d'impression commercialisé sous la dénomination HA 5 par la société ARDEJE à une fréquence de 1,7 kHz et travaillant à une température contrôlée de 25°C ou de 35°C.

On réalise une observation et un enregistrement stroboscopique permettant de visualiser la forme des gouttes, la régularité du train de gouttes en fonction du temps.

## 5 Evaluation du profil rhéologique/mesure de la viscosité

La viscosité est évaluée sur un rhéomètre Gemini de la société Malvern. La mesure est réalisée à la température visée pour l'éjection de l'encre, avec un mobile cône / plan (pente de 2% pour un diamètre de 55 mm). La viscosité est calculée selon la moyenne des viscosités instantanées prises pour des gradients de vitesse supérieurs à  $5 \text{ s}^{-1}$ .

## 15 **EXEMPLE 1 : encre aqueuse selon l'invention EA1, pigmentée et contenant un liant thermostable fluoré et comprenant un composé à évaporation retardée.**

On prépare, sous agitation, une composition initiale CP1 pigmentée et contenant un liant thermostable fluoré, dont les différents constituants avec leurs quantités respectives sont indiqués ci-après en % massique par rapport au poids total de la composition :

### 25 Composition initiale pigmentée CP1:

|                                       |          |
|---------------------------------------|----------|
| Ethylène glycol                       | : 24,3 % |
| isotridécyl polyéthylèneglycol        | : 6,1 %  |
| Mélange de polymères hyperdispersants | : 0,9 %  |
| Eau déminéralisée                     | : 47,2 % |
| 30 Glycérol                           | : 12,2 % |
| Antimousse                            | : 0,3 %  |
| Pigment bleu 10C595                   | : 9 %    |

---

|       |         |
|-------|---------|
| Total | : 100 % |
|-------|---------|

35

Dans la composition aqueuse CP6, le pigment bleu 10C595 mis en solution présente la répartition granulaire suivante :

- D50 = 930 nm, et

- D99 = 3360 nm.

Le terme « D50 » qui représente la médiane de la répartition particulaire est tel que défini précédemment, et le terme « D99 » est également tel que défini précédemment et représente, au sens de la présente invention la dimension maximale que présente 99% des particules

La répartition granulaire du pigment dans la composition aqueuse CP1 n'est donc pas adaptée, en l'état, pour être appliquée par jet d'encre. A cette fin, la composition pigmentée CP1 est broyée dans un broyeur horizontal à doigts, rempli de billes de  $ZrO_2$

Après deux heures de broyage, on obtient une composition secondaire pigmentée CP1' sans liant thermostable, pour laquelle on a atteint la répartition granulaire suivante pour le pigment rouge :

- D50 = 170 nm, et
- D99 = 415 nm.

Cette composition secondaire CP1' présente un pourcentage d'extrait sec de 9%.

Après cette étape de broyage, on ajoute à la dispersion nanométrique de pigments CP6' une dispersion de PTFE selon les proportions (en parties en poids) indiquées ci-dessous, pour former la composition d'encre aqueuse EA1 :

| Composition d'encre aqueuse<br>EA1                | Proportions (parties<br>en poids) |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Dispersion de pigments (9%<br>d'extrait sec) CP1' | 100                               |
| Dispersion de PTFE (60%<br>d'extrait sec)         | 7,5                               |

L'ajout de PTFE n'occasionne pas d'agglomération des pigments. Le profil rhéologique de la composition d'encre aqueuse EA1 est de type newtonien. La viscosité mesurée à 25°C est de 20 mPa.s.

5 En ce qui concerne la jettabilité de l'encre EA1, celle-ci a été validée à 25°C avec le dispositif d'impression ARDEJE HA5 à une fréquence de 1,7 kHz. On obtient les caractéristiques suivantes :

- la vitesse des gouttes est égale à 4,5 m/s,
- 10 - la durée d'ouverture de la buse est supérieure à 1 minute,
- on observe que les trains de gouttes sont bien séparés et que le front progresse de manière régulière ;
- on observe également que l'extrémité de la buse reste  
15 propre à l'issue de l'impression, ce qui montre clairement la possibilité pour la buse de fonctionner longtemps sans encrassement.

Grâce au glycérol, l'empreinte de la goutte sur le support est régulière et exempte d'auréole.

20 Le résultat de l'impression ne présente pas d'évolution sensible, non désirée ou incontrôlée, de couleur ou de propriétés après une exposition à au moins une température de 110°C, et surtout à des températures d'au moins 250°C.

25

**EXEMPLE 2 : encre aqueuse selon l'invention EA2, non pigmentée et contenant un liant thermostable fluoré et comprenant au moins un composé à évaporation retardée.**

30 On prépare une composition d'encre aqueuse EA2 non pigmentée et comprenant un liant thermostable fluoré, dont les différents constituants avec leurs quantités respectives sont indiqués ci-après en parties en poids :

35

Composition aqueuse non pigmentée EA2 :

|       |                                |          |
|-------|--------------------------------|----------|
|       | isotridécyl polyéthylèneglycol | : 4,1 %  |
|       | Dispersion de PTFE             | : 17,2 % |
|       | Eau déminéralisée              | : 73,7 % |
| 5     | Glycérol                       | : 5,0 %  |
| <hr/> |                                |          |
|       | Total                          | : 100 %  |

La composition aqueuse EA2 est préparée comme suit :

- 10       - sous agitation modérée, de l'eau est ajoutée à la dispersion de PTFE, pour former une dispersion de PTFE diluée ;
- ensuite, le tensioactif, puis le glycérol sont additionnés à la dispersion diluée de PTFE ;
- 15       - on obtient une dispersion stable, que l'on filtre, par exemple en filtration frontale sur des filtres-seringue en acétate de cellulose d'une porosité de 0,8  $\mu\text{m}$  puis de 0,45  $\mu\text{m}$ . L'ajout de glycérol et de tensioactif ne modifie pas la taille des différentes
- 20       espèces en dispersion.

On mesure la viscosité de l'encre aqueuse EA2 à 25°C : celle-ci est égale à 2,8 mPa.s et la tension de surface du fluide mesurée par tensiométrie à la lame de WILHELMY est égale à 28,3 mN/m et le profil de type newtonien

- 25       En ce qui concerne la jettabilité de l'encre EA2, celle-ci a été validée avec le dispositif d'impression ARDEJE HA5 à une fréquence de 1,7 kHz travaillant à une température de 25°C. On obtient les caractéristiques suivantes :

- la vitesse des gouttes est égale à 4 m/s,
- 30       - la durée d'ouverture de la buse est de 1 minute,
- on observe que les trains de gouttes sont bien séparés et que le front progresse de manière régulière ;
- on observe également que l'extrémité de la buse reste propre à l'issue de l'impression, ce qui montre
- 35       clairement la possibilité pour la buse de fonctionner longtemps sans encrassement.

- Grâce au glycérol, l'empreinte de la goutte sur le support est régulière et exempte d'auréole.

Le résultat de l'impression ne présente pas d'évolution sensible, non désirée ou incontrôlée, de couleur ou de propriétés après une exposition à au moins une température de 110°C, et surtout à des températures d'au moins 250°C.

**EXEMPLE 3 : encre aqueuse selon l'invention EA3, non pigmentée et contenant un liant thermostable fluoré et comprenant un composé à évaporation retardée.**

On prépare une composition d'encre aqueuse EA3 non pigmentée et comprenant un liant thermostable fluoré, dont les différents constituants avec leurs quantités respectives sont indiqués ci-après en parties en poids :

Composition aqueuse non pigmentée EA3:

|                                |          |
|--------------------------------|----------|
| isotridécyl polyéthylèneglycol | : 4,1 %  |
| 20 Dispersion de PTFE (58% ES  | : 17,2 % |
| Eau déminéralisée              | : 48,7 % |
| Propylène glycol               | : 30,0 % |
| <hr/>                          |          |
| Total                          | : 100 %  |

25

La composition aqueuse EA3 est préparée comme suit :

- sous agitation modérée, de l'eau est ajoutée à la dispersion de PTFE, pour former une dispersion de PTFE diluée ;
- 30 - ensuite, le tensioactif, puis le propylène glycol sont additionnés à la dispersion diluée de PTFE ;
- on obtient une dispersion stable, que l'on filtre, par exemple en filtration frontale sur des filtres-seringue en acétate de cellulose d'une porosité de
- 35 0,8 µm puis de 0,45 µm L'ajout de propylène glycol et de tensioactif ne modifie pas la taille des différentes espèces en dispersion.

On mesure la viscosité de l'encre aqueuse EA3 : celle-ci est égale à 3,6 mPa.s à 35°C et la tension de surface du fluide mesurée par tensiométrie à la lame de WILHELMY est égale à 30,3 mN/m.

- 5 En ce qui concerne la jettabilité de l'encre EA3, celle-ci a été validée avec le dispositif d'impression ARDEJE HA5 à une fréquence de 1,7 kHz travaillant à une température de 35°C On obtient les caractéristiques suivantes :
- la vitesse des gouttes est égale à 4,5 m/s,
  - 10 - la durée d'ouverture de la buse est de 2 minutes,
  - on observe que les trains de gouttes sont bien séparés et que le front progresse de manière régulière ;
  - on observe également que l'extrémité de la buse reste propre à l'issue de l'impression, ce qui montre
  - 15 clairement la possibilité pour la buse de fonctionner longtemps sans encrassement.

Le résultat de l'impression ne présente pas d'évolution sensible, non désirée ou incontrôlée, de couleur ou de propriétés après une exposition à au moins une température de

20 110°C, et surtout à des températures d'au moins 250°C.

**EXEMPLE 4 : encre aqueuse selon l'invention EA4, non pigmentée et contenant un liant thermostable fluoré.**

25

On prépare une composition d'encre aqueuse EA4 non pigmentée et comprenant un liant thermostable fluoré, dont les différents constituants avec leurs quantités respectives sont indiqués ci-après en parties en poids :

30

Composition aqueuse non pigmentée EA4:

35

|                                |          |
|--------------------------------|----------|
| isotridécyl polyéthylèneglycol | : 5 %    |
| Dispersion de FEP (55% ES)     | : 10,0 % |
| Eau déminéralisée              | : 80 %   |
| glycérol                       | : 5,0 %  |

---

|       |         |
|-------|---------|
| Total | : 100 % |
|-------|---------|

La composition aqueuse EA4 est préparée comme suit :

- sous agitation modérée, de l'eau est ajoutée à la dispersion de FEP, pour former une dispersion de FEP diluée ;
- 5       - ensuite, le tensioactif, puis le glycérol sont additionnés à la dispersion diluée de FEP ;
- on obtient une dispersion stable, que l'on filtre, par exemple en filtration frontale sur des filtres-seringue en acétate de cellulose d'une porosité de
- 10       0,8  $\mu\text{m}$  puis de 0,45  $\mu\text{m}$ . L'ajout de glycérol et de tensioactif ne modifie pas la taille des différentes espèces en dispersion.

On mesure la viscosité de l'encre aqueuse EA4 : celle-ci est égale à 20 mPa.s à 25°C.

15       En ce qui concerne la jettabilité de l'encre EA4, celle-ci a été validée avec le dispositif d'impression ARDEJE HA5 à une fréquence de 1,7 kHz travaillant à une température de 25°C. On obtient les caractéristiques suivantes :

- la vitesse des gouttes est égale à 4,5 m/s,
- 20       - la durée d'ouverture de la buse est de 2 minutes,
- on observe que les trains de gouttes sont bien séparés et que le front progresse de manière régulière ;
- on observe également que l'extrémité de la buse reste propre à l'issue de l'impression, ce qui montre
- 25       clairement la possibilité pour la buse de fonctionner longtemps sans encrassement.

Le résultat de l'impression ne présente pas d'évolution sensible, non désirée ou incontrôlée, de couleur ou de propriétés après une exposition à au moins une température de

30       110°C, et surtout à des températures d'au moins 250°C.

**EXEMPLE 5 : encre aqueuse selon l'invention EA5, pigmentée et contenant un liant thermostable fluoré et un liant thermostable non fluoré, ainsi qu'un composé à évaporation retardée**

5

On prépare une composition initiale CP5 pigmentée et contenant un liant thermostable fluoré et un liant thermostable non fluoré, dont les différents constituants avec leurs quantités respectives sont indiqués ci-après en %  
 10 massique par rapport au poids total de la composition :

Composition initiale pigmentée CP5 :

|       |                                |          |
|-------|--------------------------------|----------|
|       | Ethylène glycol                | : 24,3 % |
|       | isotridécyl polyéthylèneglycol | : 7 %    |
| 15    | Eau déminéralisée              | : 11,2 % |
|       | Glycérol                       | : 12,2 % |
|       | antimousse                     | : 0,3 %  |
|       | Noir de carbone Cabot à 20%    | : 45,0 % |
| <hr/> |                                |          |
| 20    | Total                          | : 100 %  |

Dans la composition aqueuse CP5, les pigments noirs mis en solution présente la répartition granulaire suivante :

- D50 = 140 nm, et
- 25 - D99 = 335 nm.

Les pigments sont, en l'état, compatibles avec une impression jet d'encre.

A cette dispersion (CP5) de pigments, on ajoute une dispersion de PTFE et de la PAI en phase aqueuse selon les  
 30 proportions (en parties en poids) indiquées ci-dessous, pour former la composition d'encre aqueuse EA5 :

| Composition d'encre aqueuse<br>EA5                      | Proportions<br>(parties en poids) |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Dispersion de pigments<br>(9% d'extrait sec) CP5        | 100                               |
| Dispersion de PTFE<br>(58% d'extrait sec)               | 7,5                               |
| Polyamide imide en phase<br>aqueuse (10% d'extrait sec) | 4,5                               |

L'ajout de PTFE et de PAI n'occasionne pas d'agglomération des pigments. Le profil rhéologique de la composition d'encre aqueuse EA10 est de type newtonien et la viscosité à 25°C est de 21 mPa.s.

En ce qui concerne la jettabilité de l'encre EA5, celle-ci a été validée à 25°C avec le dispositif d'impression ARDEJE HA5 à une fréquence de 1,7 kHz. On obtient les caractéristiques suivantes :

- la vitesse des gouttes est égale à 4,5 m/s,
- la durée d'ouverture de la buse est de 2 minutes,
- on observe que les trains de gouttes sont bien séparés et que le front progresse de manière régulière ;
- on observe également que l'extrémité de la buse reste propre à l'issue de l'impression, ce qui montre clairement la possibilité pour la buse de fonctionner longtemps sans encrassement.

Grâce au glycérol, l'empreinte de la goutte sur le support est régulière et exempte d'auréole.

Le résultat de l'impression ne présente pas d'évolution sensible, non désirée ou incontrôlée, de couleur ou de propriétés après une exposition à au mois une température de 110°C, et surtout à des températures d'au moins 250°C.

**EXEMPLE COMPARATIF 1 : encre aqueuse EC1 pigmentée sans liant thermostable fluoré et contenant un solvant présentant une tension de vapeur supérieure à celle de l'eau.**

5 On prépare une composition initiale EC1 pigmentée et exempte de liant thermostable fluoré, dans laquelle on utilise comme solvant de l'éthanol, qui est un solvant présentant une tension de vapeur inférieure à celle de l'eau pour une température comprise entre 5°C et 50°C et à pression  
10 atmosphérique.

Les différents constituants de la composition avec leurs quantités respectives sont indiqués ci-après en % massique par rapport au poids total de la composition :

15 Composition initiale pigmentée EC1:

|                             |          |
|-----------------------------|----------|
| Eau déminéralisée           | : 50,0 % |
| Ethanol                     | : 25,0 % |
| Noir de carbone Cabot à 20% | : 25,0 % |

---

20 Total : 100 %

Dans la composition aqueuse EC1, les pigments noirs mis en solution présente la répartition granulaire suivante :

- D50 = 140 nm, et
- 25 - D99 = 335 nm.

Les pigments sont, en l'état, compatibles avec une impression jet d'encre.

Le profil rhéologique de la composition d'encre aqueuse EC1 est de type newtonien et la viscosité de 4,5 mPa.s.

30 En ce qui concerne la jettabilité de l'encre EC1, celle-ci a été validée à 25°C avec le dispositif d'impression ARDEJE HA5 à une fréquence de 1,7 kHz. On obtient les caractéristiques suivantes :

- la vitesse des gouttes est égale à 4,5 m/s,
- 35 - la durée d'ouverture de la buse est de 5 secondes,
- on observe que l'extrémité de la buse sèche immédiatement ce qui montre clairement l'impossibilité pour la buse de fonctionner longtemps sans encrassement.

**EXEMPLE COMPARATIF 2: encre particulaire possédant un liant de type acrylique non thermostable.**

On prépare une composition d'encre aqueuse non pigmentée et comprenant un liant non thermostable de type acrylique (copolymère de l'acrylate de benzyle et de l'acide méthacrylique), dont les différents constituants avec leurs quantités respectives sont indiqués ci-après en parties en poids :

Composition aqueuse non pigmentée:

|                                                                                        |          |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| isotridécyl polyéthylèneglycol                                                         | : 5 %    |
| Dispersion de copolymère de l'acrylate de benzyle et de l'acide méthacrylique (55% ES) | : 10,0 % |
| Eau déminéralisée                                                                      | : 80 %   |
| glycérol                                                                               | : 5,0 %  |
| <hr/>                                                                                  |          |
| Total                                                                                  | : 100 %  |

La composition aqueuse est préparée comme suit :

- le tensioactif, puis le glycérol sont additionnés à une dispersion de polymère de l'acrylate de benzyle et de l'acide méthacrylique ;
- on obtient une dispersion stable, que l'on filtre, par exemple en filtration frontale sur des filtres-seringue en acétate de cellulose d'une porosité de 0,8  $\mu\text{m}$  puis de 0,45  $\mu\text{m}$ . L'ajout de glycérol et de tensioactif ne modifie pas la taille des différentes espèces en dispersion.

On mesure la viscosité de l'encre aqueuse: celle-ci est égale à 22 mPa.s à 25°C.

En ce qui concerne la jettabilité de l'encre, celle-ci a été validée avec le dispositif d'impression ARDEJE HA5 à une fréquence de 1,7 kHz travaillant à une température de 25°C. On obtient les caractéristiques suivantes :

- la vitesse des gouttes est égale à 4,6 m/s,
- la durée d'ouverture de la buse est de 2 minutes,

- on observe que les trains de gouttes sont bien séparés et que le front progresse de manière régulière ;
- on observe également que l'extrémité de la buse reste propre à l'issue de l'impression, ce qui montre clairement la possibilité pour la buse de fonctionner longtemps sans encrassement.

Le résultat de l'impression présente une évolution sensible de ses propriétés après avoir été soumis à une température de 250°C. La couche imprimée présente en effet un jaunissement important après exposition à la température du à la dégradation du copolymère acrylique.

**EXEMPLE COMPARATIF 3 : encre particulière possédant un liant de type polyuréthane non thermostable.**

On prépare une composition d'encre aqueuse non pigmentée et comprenant un liant non thermostable de type résine polyuréthane, dont les différents constituants avec leurs quantités respectives sont indiqués ci-après en parties en poids :

Composition aqueuse non pigmentée EA4:

|                                           |          |
|-------------------------------------------|----------|
| isotridécyl polyéthylèneglycol            | : 5 %    |
| Dispersion aqueuse de résine polyuréthane | : 10,0 % |
| Eau déminéralisée                         | : 80 %   |
| glycérol                                  | : 5,0 %  |

---

|       |         |
|-------|---------|
| Total | : 100 % |
|-------|---------|

La composition aqueuse est préparée comme suit :

- le tensioactif, puis le glycérol sont additionnés à une dispersion de résine polyuréthane;
- on obtient une dispersion stable, que l'on filtre, par exemple en filtration frontale sur des filtres-seringue en acétate de cellulose d'une porosité de 0,8 µm puis de 0,45 µm L'ajout de glycérol et de

tensioactif ne modifie pas la taille des différentes espèces en dispersion.

On mesure la viscosité de l'encre aqueuse : celle-ci est égale à 23 mPa.s à 25°C.

5 En ce qui concerne la jettabilité de l'encre , celle-ci a été validée avec le dispositif d'impression ARDEJE HA5 à une fréquence de 1,7 kHz travaillant à une température de 25°C. On obtient les caractéristiques suivantes :

- la vitesse des gouttes est égale à 4,6 m/s,
- 10 - la durée d'ouverture de la buse est de 2 minutes,
- on observe que les trains de gouttes sont bien séparés et que le front progresse de manière régulière ;
- on observe également que l'extrémité de la buse reste propre à l'issue de l'impression, ce qui montre
- 15 clairement la possibilité pour la buse de fonctionner longtemps sans encrassement.

Le résultat de l'impression présente une évolution sensible de ses propriétés après avoir été soumis à une température de 250°C. La couche imprimée présente en effet un

20 jaunissement important après exposition à la température du à la dégradation du copolymère acrylique.

**EXEMPLE COMPARATIF 4 : encre aqueuse pigmentée et contenant**

25 **un liant acrylique non thermostable et comprenant un composé à évaporation retardée.**

On prépare, sous agitation, une composition initiale pigmentée et contenant un liant acrylique, dont les

30 différents constituants avec leurs quantités respectives sont indiqués ci-après en % massique par rapport au poids total de la composition :

Composition initiale pigmentée:

|       |                                       |          |
|-------|---------------------------------------|----------|
|       | Ethylène glycol                       | : 24,3 % |
|       | isotridécyl polyéthylèneglycol        | : 6,1 %  |
|       | Mélange de polymères hyperdispersants | : 0,9 %  |
| 5     | Eau déminéralisée                     | : 47,2 % |
|       | Glycérol                              | : 12,2 % |
|       | Antimousse                            | : 0,3 %  |
|       | Pigment bleu 10C595                   | : 9 %    |
| <hr/> |                                       |          |
| 10    | Total                                 | : 100 %  |

Dans la composition aqueuse, le pigment bleu 10C595 mis en solution présente la répartition granulaire suivante :

- D50 = 930 nm, et
- 15 - D99 = 3360 nm.

Le terme « D50 » qui représente la médiane de la répartition particulaire est tel que défini précédemment, et le terme « D99 » est également tel que défini précédemment et représente, au sens de la présente invention la dimension

20 maximale que présente 99% des particules

La répartition granulaire du pigment dans la composition aqueuse CP6 n'est donc pas adaptée, en l'état, pour être appliquée par jet d'encre. A cette fin, la composition pigmentée CP1 est broyée dans un broyeur horizontal à doigts,

25 rempli de billes de  $ZrO_2$

Après deux heures de broyage, on obtient une composition secondaire pigmentée sans liant thermostable, pour laquelle on a atteint la répartition granulaire suivante pour le pigment rouge :

- 30 - D50 = 170 nm, et
- D99 = 415 nm.

Cette composition secondaire présente un pourcentage d'extrait sec de 9%.

Après cette étape de broyage, on ajoute à la dispersion

35 nanométrique de pigments une dispersion de PTFE selon les proportions (en parties en poids) indiquées ci-dessous, pour former la composition d'encre aqueuse :

| Composition d'encre aqueuse                                                                       | Proportions (parties en poids) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Dispersion de pigments (9% d'extrait sec)                                                         | 100                            |
| Dispersion de copolymère de l'acrylate de benzyle et de l'acide méthacrylique (60% d'extrait sec) | 7,5                            |

Le profil rhéologique de la composition d'encre aqueuse est de type newtonien. La viscosité mesurée à 25°C est de 20 mPa.s.

En ce qui concerne la jettabilité de l'encre, celle-ci a été validée à 25°C avec le dispositif d'impression ARDEJE HA5 à une fréquence de 1,7 kHz. On obtient les caractéristiques suivantes :

- 10 - la vitesse des gouttes est égale à 4,5 m/s,
- la durée d'ouverture de la buse est supérieure à 1 minute,
- on observe que les trains de gouttes sont bien séparés et que le front progresse de manière régulière ;
- 15 - on observe également que l'extrémité de la buse reste propre à l'issue de l'impression, ce qui montre clairement la possibilité pour la buse de fonctionner longtemps sans encrassement.

Le résultat de l'impression présente une évolution sensible de ses propriétés après avoir été soumis à une température de 250°C. La couche imprimée présente en effet un jaunissement important après exposition à la température du à la dégradation du copolymère acrylique.

**EXEMPLE COMPARATIF 5 : encre aqueuse pigmentée et contenant un liant acrylique non thermostable et une dispersion de particules fluorées thermostables et un composé à évaporation retardée.**

5

L'utilisation de particules de PTFE liées par un substrat de type polymère acrylique est connue pour amener des propriétés lubrifiantes et de résistance à l'abrasion aux compositions les contenant une fois celles-ci imprimées.

10

On prépare, sous agitation, une composition initiale pigmentée et contenant un liant acrylique, dont les différents constituants avec leurs quantités respectives sont indiqués ci-après en % massique par rapport au poids total de la composition :

15

Composition initiale pigmentée:

|                                          |          |
|------------------------------------------|----------|
| Ethylène glycol                          | : 24,3 % |
| isotridécyl polyéthylèneglycol           | : 6,1 %  |
| 20 Mélange de polymères hyperdispersants | : 0,9 %  |
| Eau déminéralisée                        | : 47,2 % |
| Glycérol                                 | : 12,2 % |
| Antimousse                               | : 0,3 %  |
| Pigment bleu 10C595                      | : 9 %    |

25

---

|       |         |
|-------|---------|
| Total | : 100 % |
|-------|---------|

Dans la composition aqueuse, le pigment bleu 10C595 mis en solution présente la répartition granulaire suivante :

30

- D50 = 930 nm, et
- D99 = 3360 nm.

35

Le terme « D50 » qui représente la médiane de la répartition particulaire est tel que défini précédemment, et le terme « D99 » est également tel que défini précédemment et représente, au sens de la présente invention la dimension maximale que présente 99% des particules

La répartition granulaire du pigment dans la composition aqueuse CP6 n'est donc pas adaptée, en l'état, pour être

appliquée par jet d'encre. A cette fin, la composition pigmentée CP1 est broyée dans un broyeur horizontal à doigts, rempli de billes de  $ZrO_2$

Après deux heures de broyage, on obtient une composition  
5 secondaire pigmentée sans liant thermostable, pour laquelle on a atteint la répartition granulaire suivante pour le pigment rouge :

- D50 = 170 nm, et
- D99 = 415 nm.

10 Cette composition secondaire présente un pourcentage d'extrait sec de 9%.

Après cette étape de broyage, on ajoute à la dispersion nanométrique de pigments une dispersion de particules de PTFE et de copolymère acrylique selon les proportions (en parties  
15 en poids) indiquées ci-dessous, pour former la composition d'encre aqueuse:

| Composition d'encre aqueuse                                                                       | Proportions (parties en poids) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Dispersion de pigments (9% d'extrait sec)                                                         | 100                            |
| Dispersion de copolymère de l'acrylate de benzène et de l'acide méthacrylique (60% d'extrait sec) | 5                              |
| Dispersion de particules de PTFE (58% d'extrait sec)                                              | 5                              |

20 Le profil rhéologique de la composition d'encre aqueuse est de type newtonien. La viscosité mesurée à 25°C est de 20 mPa.s.

En ce qui concerne la jettabilité de l'encre, celle-ci a été validée à 25°C avec le dispositif d'impression ARDEJE HA5  
25 à une fréquence de 1,7 kHz. On obtient les caractéristiques suivantes :

- la vitesse des gouttes est égale à 4,5 m/s,
- la durée d'ouverture de la buse est supérieure à 1 minute,
- on observe que les trains de gouttes sont bien séparés et que le front progresse de manière régulière ;
- on observe également que l'extrémité de la buse reste propre à l'issue de l'impression, ce qui montre clairement la possibilité pour la buse de fonctionner longtemps sans encrassement.

5

10

Le résultat de l'impression présente une évolution sensible de ses propriétés après avoir été soumis à haute température

15

A 250°C la couche imprimée présente un jaunissement important dû à la dégradation du copolymère acrylique. Dans ce cas, la qualité du film est mauvaise avec un manque total de cohésion des pigments et des particules de PTFE sur le substrat.

20

A 350°C, température supérieure à la fusion des particules de PTFE, le film est de mauvaise qualité car la dégradation du polymère acrylique empêche la filmification des espèces fluorées. Dans tous les cas, le rendu de l'impression est terni par le brunissement de l'acrylique avec la température.

25

## REVENDICATIONS

1) Composition particulière thermostable pour application jet d'encre, comprenant :

- 5       • 10 % à 95 % en poids d'eau par rapport au poids total de la composition, et
- 90 % à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition d'au moins un liant thermostable fluoré, ledit liant se présentant sous forme de particules dont
- 10       l'une au moins des dimensions caractéristiques est inférieure à 800 nm.

2) Composition selon la revendication 1, comprenant en outre au moins un pigment thermostable présent en une

15       quantité telle que ledit liant thermostable fluoré et ledit pigment thermostable représentent de 90 à 5% en poids du poids total de la composition, ledit pigment thermostable se présentant également sous forme de particules dont l'une au

      moins des dimensions caractéristiques est inférieure à 800

20       nm.

3) Composition selon la revendication 1 ou 2, selon laquelle l'une au moins des dimensions caractéristiques des

      particules de liant thermostable fluoré, et le cas échéant de

25       pigment thermostable, contenues dans la composition est inférieure à 400 nm.

4) Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant en outre au moins 1% en

30       poids par rapport au poids total de ladite composition d'au moins un composé à évaporation retardée qui présente une tension de vapeur inférieure à celle de l'eau pour une

      température comprise entre 5°C et 50°C et à pression atmosphérique, ledit composé se présentant sous une forme au

35       moins partiellement miscible à l'eau.

5) Composition selon la revendication 4, dans laquelle le composé à évaporation retardée est choisi parmi les agents

tensioactifs, les agents humectants, les agents anti-mousse, et les solvants solubles ou partiellement solubles dans l'eau.

5           6) Composition selon la revendication 4 ou 5, comprenant au moins deux composés à évaporation retardée.

7) Composition selon la revendication 6, dans laquelle les composés à évaporation retardée comprennent au moins :

- 10           o deux agents tensioactifs différents,  
            o un agent tensioactif et un solvant, ou  
            o un agent tensioactif et un humectant, ou  
            o un agent humectant et un solvant, ou  
            o deux solvants.

15

8) Composition selon la revendication 7, dans laquelle la somme des proportions pondérales des deux composés à évaporation retardée est supérieure à 5% en poids, et de préférence supérieure à 10% en poids par rapport au poids  
20 total de la composition.

9) Composition selon la revendication 8, dans laquelle le rapport pondéral de la quantité du premier composé au second est compris 0.001 et 1000, et préférentiellement entre  
25 0.01 et 100.

10) Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, dans laquelle le pigment thermostable est choisi parmi les noirs de carbone, les pigments minéraux  
30 et les pigments organiques, les pigments semi-conducteurs thermochromes et leurs mélanges.

11) Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, qui est exempte de pigment et comprend  
35 au moins un solvant et/ou un agent humectant.

12) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant au moins un second liant thermostable non fluoré.

5 13) Composition selon la revendication 12, dans laquelle le liant thermostable non fluoré est choisi parmi le polysulfure de phényle (PPS), le polysulfure d'éthylène (PES), les polyétheréthercétone (PEEK), les polyéthercétone (PEK), et les polyamide-imides (PAI), les polyimides.

10

14) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les liants thermostables fluorés sont des résines fluorocarbonées choisies parmi le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le  
15 copolymère de tétrafluoroéthylène et de perfluoropropylvinyléther (PFA), et le copolymère de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoropropène (FEP), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le MVA (copolymère de TFE/PMVE), le terpolymère TFE/PMVE/FAVE, l'ETFE, le  
20 polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), leurs copolymères associés et leurs mélanges.