

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 décembre 2013 (27.12.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/190251 A1

(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 : CAILLER, Laurent; 8 Allée des Clochettes,
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), eurasien (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))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues (règle 48.2.h))

(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 A1

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

La présente invention concerne de manière générale la
5 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
10 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
15 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
20 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
25 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
30 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
35 110°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 des températures d'au moins 250°C.

Par pigment thermostable, on entend, au sens de la présente invention, une substance colorante insoluble ou particulaire, qui présente une bonne tenue thermique ou en 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 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 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.

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 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 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 clapet) et par thermofusion. La technique d'éjection piézo-
25 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 : 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.

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

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 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 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 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 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, 1'ETFE, le polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), leurs copolymères associés et leurs mélanges.

A titre de pigments utilisables dans la composition particulaire thermostable selon l'invention, on peut notamment citer les noirs de carbone, les pigments thermostables (par exemple CoAl_2O_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 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 Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , ou BiVO_4 ...), et leurs mélanges.

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 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 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 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 (γ) 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 constitutifs de l'ensemble du système d'impression (en particulier la tête d'impression et le système fluide), le pH de la composition selon l'invention doit être au plus proche de la neutralité.

De manière avantageuse, la composition selon 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
30 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
5 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
10 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
15 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.
20 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
25 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
30 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
35 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.

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.

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.

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

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.

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
- 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 polyétheréthercétone (PEEK), les polyéthercétone (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

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

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
10 (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 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
20 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 EA1	Proportions (parties en poids)
Dispersion de pigments (9% d'extrait sec) CP1'	100
Dispersion de PTFE (60% 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.

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,
- 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.

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

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 :

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 μm puis de 0,45 μm . 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 exemple 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 %
Dispersion de PTFE (58% ES	: 17,2 %
Eau déminéralisée	: 48,7 %
Propylène glycol	: 30,0 %

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

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 ;
- 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 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.

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

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 :

Composition aqueuse non pigmentée EA4:

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 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 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 proportions (en parties en poids) indiquées ci-dessous, pour
30 former la composition d'encre aqueuse EA5 :

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

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 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 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 particulaire 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 :

- 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.

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D11/00 C09D17/00
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/227948 A1 (NAGASE MAKOTO [JP] ET AL) 9 September 2010 (2010-09-09) paragraphs [0027], [0037], [0041], [0047], [0048], [0073], [0097] - [0099], [0107], [0151] - [0155]; claims 1-8	1-14
X	----- WO 2010/147589 A1 (HEWLETT PACKARD DEVELOPMENT CO [US]; DEINER JASON LAZARUS [US]; PELESH) 23 December 2010 (2010-12-23) page 7, line 5 - page 8, line 18; claims 1-13 page 9, lines 3-13 page 10, lines 8-13 page 11, line 16 - page 13, line 18 ----- -/--	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 2013

Date of mailing of the international search report

19/11/2013

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Feldmann, Gabriele

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/051471

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98/10025 A1 (GEN ELECTRIC CO PLC [GB]) 12 March 1998 (1998-03-12) p.7, second paragraph; pages 15-18; claims 1,3,4,11,12-14,18,24 -----	1-14
X	EP 0 851 010 A1 (DU PONT [US]) 1 July 1998 (1998-07-01) page 14, lines 40-41; claims 1-10; example 1 page 3, lines 14-16 page 8, lines 35-44 -----	1-14
X	CN 101 292 000 A (AGFA GRAPHICS NV [BE] AGFA GRAPHICS NV) 22 October 2008 (2008-10-22) page 3, line 22; claims 1-13; tables 2,3 page 7, lines 8-12 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051471

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010227948 A1	09-09-2010	US 2010227948 A1	09-09-2010
		WO 2010084763 A1	29-07-2010

WO 2010147589 A1	23-12-2010	EP 2443206 A1	25-04-2012
		US 2012083566 A1	05-04-2012
		WO 2010147589 A1	23-12-2010

WO 9810025 A1	12-03-1998	AT 207948 T	15-11-2001
		AU 735983 B2	19-07-2001
		AU 4127097 A	26-03-1998
		CA 2265582 A1	12-03-1998
		DE 69707902 D1	06-12-2001
		DE 69707902 T2	25-04-2002
		EP 0923624 A1	23-06-1999
		JP 2000517370 A	26-12-2000
		US 5889083 A	30-03-1999
		WO 9810025 A1	12-03-1998

EP 0851010 A1	01-07-1998	DE 69731173 D1	18-11-2004
		DE 69731173 T2	13-10-2005
		EP 0851010 A1	01-07-1998
		JP 3300659 B2	08-07-2002
		JP H10195362 A	28-07-1998
		US 5912280 A	15-06-1999

CN 101292000 A	22-10-2008	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051471

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09D11/00 C09D17/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2010/227948 A1 (NAGASE MAKOTO [JP] ET AL) 9 septembre 2010 (2010-09-09) alinéas [0027], [0037], [0041], [0047], [0048], [0073], [0097] - [0099], [0107], [0151] - [0155]; revendications 1-8	1-14
X	----- WO 2010/147589 A1 (HEWLETT PACKARD DEVELOPMENT CO [US]; DEINER JASON LAZARUS [US]; PELESH) 23 décembre 2010 (2010-12-23) page 7, ligne 5 - page 8, ligne 18; revendications 1-13 page 9, ligne 3-13 page 10, ligne 8-13 page 11, ligne 16 - page 13, ligne 18 ----- -/--	1-14
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
* Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">12 novembre 2013</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">19/11/2013</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Feldmann, Gabriele</div>

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 98/10025 A1 (GEN ELECTRIC CO PLC [GB]) 12 mars 1998 (1998-03-12) p.7, second paragraph; pages 15-18; revendications 1,3,4,11,12-14,18,24	1-14
X	----- EP 0 851 010 A1 (DU PONT [US]) 1 juillet 1998 (1998-07-01) page 14, ligne 40-41; revendications 1-10; exemple 1 page 3, ligne 14-16 page 8, ligne 35-44	1-14
X	----- CN 101 292 000 A (AGFA GRAPHICS NV [BE] AGFA GRAPHICS NV) 22 octobre 2008 (2008-10-22) page 3, ligne 22; revendications 1-13; tableaux 2,3 page 7, ligne 8-12 -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051471

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2010227948 A1	09-09-2010	US 2010227948 A1	09-09-2010
		WO 2010084763 A1	29-07-2010
WO 2010147589 A1	23-12-2010	EP 2443206 A1	25-04-2012
		US 2012083566 A1	05-04-2012
		WO 2010147589 A1	23-12-2010
WO 9810025 A1	12-03-1998	AT 207948 T	15-11-2001
		AU 735983 B2	19-07-2001
		AU 4127097 A	26-03-1998
		CA 2265582 A1	12-03-1998
		DE 69707902 D1	06-12-2001
		DE 69707902 T2	25-04-2002
		EP 0923624 A1	23-06-1999
		JP 2000517370 A	26-12-2000
		US 5889083 A	30-03-1999
		WO 9810025 A1	12-03-1998
EP 0851010 A1	01-07-1998	DE 69731173 D1	18-11-2004
		DE 69731173 T2	13-10-2005
		EP 0851010 A1	01-07-1998
		JP 3300659 B2	08-07-2002
		JP H10195362 A	28-07-1998
		US 5912280 A	15-06-1999
CN 101292000 A	22-10-2008	AUCUN	