

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

(11) **Nº de publication :** 3 009 721
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)
(21) **Nº d'enregistrement national :** 14 57837
(51) Int Cl⁸ : C 09 D 11/324 (2014.01)

(12)

BREVET D'INVENTION

B1

(54) COMPOSITIONS D'ENCRE COMPRENANT DES TENSIOACTIFS AYANT UNE SOLUBILITÉ LIMITÉE.

(22) **Date de dépôt :** 14.08.14.

(30) **Priorité :** 16.08.13 US WOUS2013055361.

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 20.02.15 Bulletin 15/08.

(45) **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 19.07.19 Bulletin 19/29.

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

Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

Demande(s) d'extension :

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

(72) **Inventeur(s) :** LIU TIANQI.

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

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



DOMAINE DE L'INVENTION

Sont décrites dans la présente demande des compositions d'encre comprenant de nouveaux systèmes de tensioactifs.

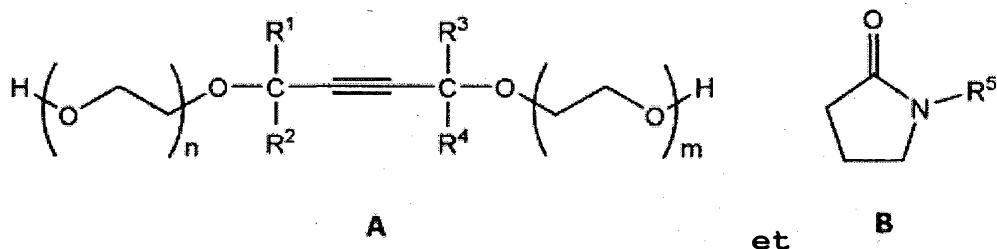
CONTEXTE

Il existe un besoin permanent d'améliorer la performance de l'impression par jet d'encre en optimisant une ou plusieurs variables dans une composition d'encre pour jet d'encre. Beaucoup de travaux de développement sont axés sur le pigment afin d'améliorer les paramètres tels que la densité optique (D.O.). Les compositions d'encre, cependant, contiennent typiquement d'autres composants tels que des solvants et des tensioactifs qui peuvent entrer en interface avec le pigment et affecter la capacité d'impression globale. En conséquence, il reste nécessaire de développer en permanence des compositions d'encre.

RÉSUMÉ

Sont décrites dans la présente demande des compositions d'encre pour jet d'encre, comprenant :

- 25 (a) au moins un pigment ;
(b) un premier tensioactif choisi parmi les structures suivantes :



30

dans lesquelles les radicaux R^1 à R^5 sont chacun indépendamment choisis parmi les groupes alkyles en C_1 à C_{20} linéaires et ramifiés, et n et m sont indépendamment

choisis parmi les nombres entiers de manière à ce que $n + m \geq 1$; et

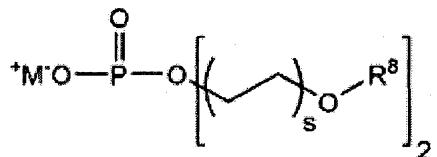
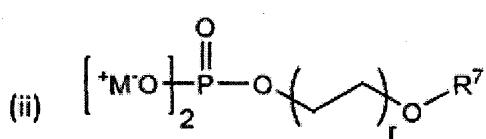
(c) un deuxième tensioactif choisi parmi les structures suivantes :

5



C

dans laquelle : R^6 est choisi parmi les groupes alkyles en C_1 à C_4 linéaires et ramifiés et OH peut être lié à tout 10 atome de carbone du groupe alkyle en C_1 à C_{14} ; p est ≥ 1 ; et q vaut 1 ou 2, ou



D

ou

E

15 et des mélanges de celles-ci, formules dans lesquelles R^7 et R^8 sont indépendamment choisis parmi les groupes alkyles en C_1 à C_7 , aryles en C_5 à C_{20} , alkaryles en C_6 à C_{25} et aralkyles en C_6 à C_{25} , linéaires et ramifiés, r et s sont indépendamment choisis parmi les nombres entiers situés 20 dans la plage de 1 à 7, et M^{\cdot} représente un contre-ion, et d'au moins un solvant.

Le premier tensioactif est choisi parmi la structure A, et $n + m$ est situé dans la plage de 2 à 5.

En outre, le premier tensioactif est choisi parmi la 25 structure A et R^5 est choisi parmi les groupes alkyles en C_3 à C_{20} .

Le deuxième tensioactif est choisi parmi C, et p est situé dans la plage de 1 à 5.

Avantageusement, la somme du premier et du deuxième 30 tensioactif est située dans la plage de 0,05 % à 5 % en

poids, par rapport au poids total de la composition.

De préférence, la composition d'encre pour jet d'encre est une dispersion aqueuse.

Avantageusement, l'au moins un solvant est présent 5 dans la composition en une quantité située dans la plage de 1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Selon une variante de réalisation, le premier tensioactif a une solubilité inférieure à 0,5 % dans un 10 mélange éthylène glycol à 5 %/eau.

Selon une autre variante de réalisation, le premier tensioactif tensioactif a une solubilité inférieure à 0,5 % dans un mélange 2-pyrrolidone à 5 %/eau.

Avantageusement, l'au moins un solvant est choisi 15 parmi le glycérol, les alkylène glycols, les alkylène diols, les alkylène triols, la 2-pyrrolidone, la 1-hydroxyéthylpyrrolidone, le xylitol et le sorbitol.

Avantageusement, le pigment est présent dans la composition d'encre en une quantité située dans la plage de 20 1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

De préférence, le pigment est un pigment auto-dispersé.

De préférence, le pigment est choisi parmi les noirs 25 de carbone oxydés ou les pigments comportant un groupe organique fixé.

Avantageusement, le pigment est dispersé dans un polymère.

30

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1A est un schéma d'un pigment comportant des chaînes de tensioactif adsorbé présentant des interactions tensioactif-solvant favorables ;

35 La figure 1B est un schéma d'un pigment comportant des chaînes de tensioactif adsorbé présentant des interactions tensioactif-solvant défavorables ;

La figure 2 est un graphique à barres du niveau de la D.O. pour les compositions d'encre de l'Exemple 1 imprimées sur deux différents papiers ;

5 La figure 3 est une représentation de la D.O. en fonction de la densité d'impression pour l'Échantillon 1 et l'Échantillon comparatif 1 de l'Exemple 2 ;

La figure 4 est une représentation de la D.O. en fonction de la densité d'impression, pour l'Échantillon 2 et l'Échantillon comparatif 2 de l'Exemple 2 ;

10 La figure 5 est une représentation de la D.O. en fonction de la densité d'impression pour l'Échantillon 1 et les Échantillons comparatifs 3 et 4 de l'Exemple 2 ;

15 La figure 6 est une représentation de la D.O. en fonction de la densité d'impression pour l'Échantillon 1 et les Échantillons comparatifs 5 et 6 de l'Exemple 2 ; et

La figure 7 présente des micrographies optiques de l'Échantillon 3 (à droite) et de l'Échantillon comparatif 1 (à gauche) de l'Exemple 3 à $L = 140$ sur du papier offset Verso Influence Gloss.

20

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

Dans l'impression par jet d'encre, une densité optique (D.O.) élevée est souhaitée non seulement aux résolutions 25 élevées mais également aux résolutions moyennes/faibles. Tandis que la D.O. est affectée par la densité de points, pour le papier bond la D.O. peut être améliorée avec un étalement accru des points puisqu'un étalement accru des points minimise la surface blanche entre les points. Par 30 contraste, lors d'une impression sur papier enduit, la formation de poches de gouttelettes d'encre est souvent un problème ; la formation de poches est typiquement réduite en augmentant la pénétration de l'encre liquide. Cependant, puisqu'une D.O. élevée résulte d'une densité élevée du 35 pigment à la surface du papier, une pénétration accrue de l'encre peut nuire à la D.O.

En fonction du type d'impression et du traitement du

papier, les fabricants d'encre sont souvent confrontés à des effets potentiellement opposés qui s'équilibrivent, par exemple tels que décrits ci-dessus. Les tensioactifs dans les encres pour jet d'encre sont utilisés pour modifier la tension de surface, ce qui peut faciliter un ou plusieurs du transport de l'encre dans une tête d'impression, de l'éjection des gouttes à partir d'une chambre de chauffage et l'étalement et la pénétration des gouttes sur les substrats. Les solvants organiques sont utilisés dans les encres pour jet d'encre en tant qu'humectants pour contrôler la viscosité et pour prévenir le séchage des buses.

Un mode de réalisation fournit un système de tensioactifs qui facilite (1) le maintien de la densité de points en minimisant la pénétration de l'encre dans un substrat (par exemple, papier), et/ou (2) l'augmentation de l'étalement de l'encre lors du dépôt sur un substrat.

Dans un mode de réalisation, la pénétration de l'encre dans un substrat est minimisée grâce à un tensioactif ayant une solubilité limitée dans le véhicule liquide de la composition d'encre. Ceci peut être utile pour tous les types de papier (par exemple, enduit ou non enduit). Sans vouloir être liés à une quelconque théorie, les tensioactifs peuvent être adsorbés sur la surface du pigment et augmenter la stabilisation stérique. Les autres forces de stabilisation comprennent les forces électrostatiques ou stériques conférées par un traitement de surface, une encapsulation, ou toute autre forme de stabilisation connue de l'homme du métier. Dans certains cas, cependant, la stabilité ajoutée par l'adsorption des tensioactifs peut ne pas être souhaitée parce que les particules de pigment passent typiquement d'une forme stable dans un état dispersé à un état rapidement aggloméré lors du dépôt sur un substrat. Tandis que cet état aggloméré peut produire une bonne densité optique lors de l'impression, la stabilité accrue peut entraîner l'agglomération des particules. Le solvant organique peut

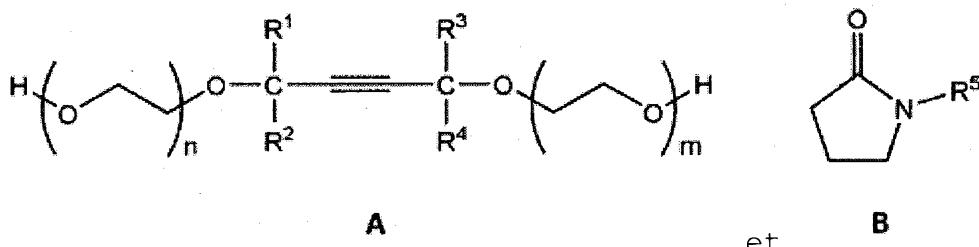
également affecter la capacité d'un tensioactif à être adsorbé sur la surface d'un pigment.

Sans vouloir être liés à une quelconque théorie, les effets des interactions tensioactif-solvant sont illustrés 5 schématiquement sur les figures 1A et 1B. Lorsqu'un pigment auto-dispersé est placé dans un véhicule liquide contenant des solvants organiques et des tensioactifs, le tensioactif est sélectivement adsorbé à la surface du pigment. La figure 1A présente le pigment 4 sur lequel sont adsorbées 10 des chaînes de tensioactif 2a, les chaînes 2a étant bien étirées en raison des interactions tensioactif-solvant favorables, ce qui favorise la stabilisation stérique. Par contraste, la figure 1B présente des chaînes 2b adsorbées dans un état contracté en résultat des interactions 15 tensioactif-solvant défavorables. On a découvert que de telles interactions défavorables peuvent en fait minimiser la stabilisation stérique du pigment, en favorisant ainsi l'agglomération, ce qui peut conduire à une densité optique supérieure. Ces effets peuvent être utiles lors d'une 20 impression sur tous les types de papier (par exemple, enduit ou non enduit).

Un test pour la solubilité limitée dans un véhicule liquide est de déterminer si le tensioactif a une solubilité inférieure à 0,5 % dans le véhicule liquide. 25 Dans un mode de réalisation, la composition d'encre comprend un véhicule liquide qui est à base d'eau, par exemple, qui contient au moins 50 % d'eau, ou au moins 80 %, ou au moins 90 % d'eau. Dans un mode de réalisation, la composition d'encre comprend un véhicule liquide qui est 30 un mélange solvant/eau comprenant au moins un solvant en une quantité située dans la plage de 1 % à 60 % en poids, par exemple, de 1 % à 50 % en poids, de 1 % à 40 % en poids, de 1 % à 30 % en poids, de 1 % à 20 % en poids, de 1 % à 10 % en poids, ou de 1 % à 5 % en poids, par rapport 35 au poids total de la composition d'encre. Dans un mode de réalisation, la composition d'encre pour jet d'encre est une dispersion aqueuse.

Dans un mode de réalisation, le tensioactif a une solubilité inférieure à 0,5 % dans un mélange solvant à 5 %/eau, ce qui peut indiquer un tensioactif qui est capable de minimiser la pénétration de l'encre dans un substrat. Dans un mode de réalisation, l'au moins un solvant est choisi parmi le glycérol, les alkylène glycols (par exemple, mono-, di-, tri- et tétra- éthylène glycol), les alkylène diols, les alkylène triols, la 2-pyrrolidone, la 1-hydroxyéthylpyrrolidone, le xylitol et le sorbitol, et les mélanges de ceux-ci. Les exemples de solvants pour un mélange solvant/eau sont décrits de manière plus détaillée ci-dessous. Par exemple, le tensioactif a une solubilité inférieure à 0,5 % dans un mélange glycérol à 5 %/eau, une solubilité inférieure à 0,5 % dans un mélange éthylène glycol à 5 %/eau ou une solubilité inférieure à 0,5 % dans un mélange 2-pyrrolidone à 5 %/eau.

En conséquence, un mode de réalisation fournit un tensioactif ayant une solubilité limitée dans un véhicule liquide, ce qui peut favoriser la coagulation/agglomération (et qui peut minimiser la pénétration de l'encre), ce qui peut produire une densité de points améliorée et ainsi des valeurs de la D.O. améliorées. Dans un mode de réalisation, le tensioactif est choisi parmi les tensioactifs non ioniques, tels que les alkylène diols contenant un alcyne alkoxyrés (par exemple, éthoxylés) et les N-alkylpyrrolidones. Dans un mode de réalisation, le tensioactif est un premier tensioactif capable de minimiser la pénétration de l'encre. Dans un mode de réalisation, le premier tensioactif est choisi parmi les structures suivantes :



5 dans lesquelles les radicaux R^1 à R^5 sont chacun indépendamment choisis parmi les groupes alkyles en C_1 à C_{20} linéaires et ramifiés, et n et m sont indépendamment choisis parmi les nombres entiers dans lesquels au moins l'un de n et $m \geq 1$, par exemple, $n + m \geq 1$. Dans un autre mode de réalisation, $n + m$ est situé dans la plage de 1 à 9, par exemple, de 1 à 8, de 1 à 7, de 1 à 6, de 1 à 5, de 2 à 9, de 2 à 8, de 2 à 7, de 2 à 6, ou de 2 à 5. Dans un mode de réalisation, R^5 est choisi parmi les groupes alkyles 10 en C_3 à C_{20} linéaires et ramifiés, par exemple les groupes alkyles en C_3 à C_{12} linéaires et ramifiés. Dans un mode de réalisation, les radicaux R^1 à R^4 sont chacun indépendamment choisis parmi les groupes alkyles en C_1 à C_{12} linéaires et ramifiés.

15 Les exemples de tensioactifs de formule A comprennent le Surfynol® 440 et le Dynol® 604, disponibles dans le commerce auprès de Air Products and Chemicals, Inc. Les exemples de tensioactifs de formule B comprenant ceux disponibles dans le commerce sous le nom de marque 20 Surfadone® (par exemple, la série Surfadone® LP) disponibles dans le commerce auprès de International Specialty Products.

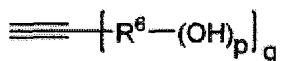
25 Un autre mode de réalisation fournit un système de tensioactifs qui augmente l'étalement de l'encre lorsqu'elle est déposée sur un substrat. En augmentant l'étalement de l'encre, les gouttelettes d'encre qui sont déposées sur un substrat (par exemple, papier) couvrent une 30 surface supérieure du substrat, ce qui peut également conduire à une D.O. améliorée. Sans vouloir être liés à une quelconque théorie, les tensioactifs qui peuvent augmenter l'étalement de l'encre présentent un ou plusieurs critères choisis parmi : une vitesse de diffusion rapide au niveau 35 de l'interface avec la surface du papier ; une faible hydratation dans le véhicule (compatibilité réduite avec le véhicule) ; une petite taille ; et/ou des constantes de dissociation rapides des micelles de tensioactif (la minimisation de la formation de micelles de tensioactif

augmente le nombre de molécules de tensioactif disponibles pour entrer en interface avec la surface du pigment). Dans un mode de réalisation, les tensioactifs qui augmentent l'étalement de l'encre sont utiles pour les types de papier plus poreux, par exemple, le papier bond.

Dans un mode de réalisation, le système de tensioactifs comprend au moins un premier et un deuxième tensioactif, le premier tensioactif ayant pour fonction de maintenir la densité de points, tel que décrit ci-dessus, et le deuxième tensioactif ayant pour fonction d'augmenter l'étalement de l'encre.

Dans un mode de réalisation, le deuxième tensioactif, qui peut être non ionique ou anionique, est choisi parmi les acétylène alcools, par exemple, les acétylène alcools comprenant des groupes alkyles en C_1 à C_{14} linéaires ou ramifiés, par exemple des groupes alkyles en C_1 à C_{12} linéaires et ramifiés. Dans un mode de réalisation, le tensioactif ne comprend pas d'unités oxyde d'alkylène (par exemple, pas d'unités oxyde d'éthylène). Généralement, de tels oxydes d'alkylène tendent à s'hydrater en solution aqueuse, ce qui peut entraîner une résistance de frottement excessive en raison de l'enchaînement par liaison hydrogénée.

Dans un mode de réalisation, le deuxième tensioactif est choisi parmi la structure :



C

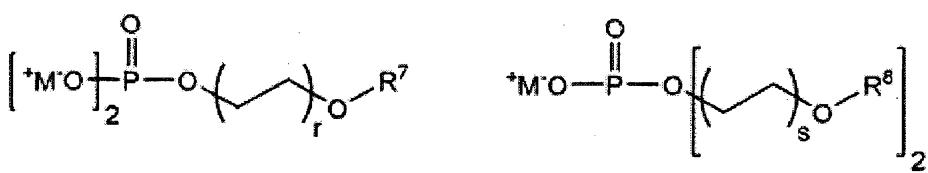
dans laquelle : R^6 est choisi parmi les groupes alkyles en C_1 à C_{14} linéaires et ramifiés et OH peut être lié à tout atome de carbone du groupe alkyle en C_1 à C_{14} ; p est ≥ 1 ; et q vaut 1 ou 2. L'homme du métier comprendra que lorsque q est égal à 2, la structure C comprend un groupe « $R^6-(OH)_p$ » lié à chaque atome de carbone de l'unité alcyne.

Dans un mode de réalisation, R^6 est choisi parmi les

groupes alkyles en C_1 à C_{12} linéaires et ramifiés. Dans un mode de réalisation, p est situé dans la plage de 1 à 5.

Les exemples de tensioactifs de formule C comprennent le Surfynol® 61, disponible dans le commerce auprès de Air 5 Products and Chemicals, Inc.

Un autre mode de réalisation fournit un système à deux tensioactifs dans lequel un premier tensioactif a une solubilité limitée dans un véhicule liquide, et un deuxième tensioactif qui favorise la pénétration de l'encre liquide. 10 Dans un mode de réalisation, la pénétration accrue de l'encre liquide produit moins de liquide à la surface du papier, ce qui peut conduire à des temps de séchage plus rapides. Un tel tensioactif peut être utile lors d'une impression sur papier enduit dans laquelle la formation de 15 poches de gouttelettes d'encre peut présenter un problème. Le deuxième tensioactif peut être ionique ou non ionique. Dans un mode de réalisation, le deuxième tensioactif est choisi parmi les esters de phosphate alkoxylys (par exemple, éthoxylés). Dans un mode de réalisation, le 20 deuxième tensioactif est choisi parmi l'une des structures suivantes :



D

ou

E

25 et des mélanges de celles-ci, formules dans lesquelles R^7 et R^8 sont indépendamment choisis parmi les groupes alkyles en C_1 à C_7 , aryles en C_5 à C_{20} , alkaryles en C_6 à C_{25} et aralkyles en C_6 à C_{25} , linéaires et ramifiés, r et s sont indépendamment choisis parmi les nombres entiers situés 30 dans la plage de 1 à 7, et M^+ représente un contre-ion. Dans un mode de réalisation, M^+ représente un contre-ion choisi parmi Na^+ , K^+ , Li^+ , NR'_4^+ , où R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe organique, tel que les groupes

aryles en C₅ à C₂₀, substitués ou non substitués, et les groupes aryles en C₁ à C₂₀, linéaires, ramifiés et cycliques.

5 Les exemples de tensioactifs de formule D ou E comprennent les esters de phosphate Crodrafos® MPH1A, disponibles dans le commerce auprès de Croda international Plc.

Dans un mode de réalisation, le premier et/ou le 10 deuxième tensioactif (par exemple, la somme du premier et du deuxième tensioactif) est présent dans une quantité située dans la plage de 0,05 % à 5 %, par exemple, une 15 quantité située dans la plage de 0,1 % à 5 %, ou de 0,5 % à 2 %, en poids par rapport au poids total de la composition d'encre pour jet d'encre.

15 Avec le besoin croissant en impressions commerciales polyvalentes sur mesure, les technologies à base de jet d'encre présentent des avantages par rapport aux technologies telles que la technologie d'impression offset en raison de leur flexibilité et de leur moindre coût. 20 L'impression commerciale (ou impression à vitesse élevée) comprend l'impression transactionnelle, l'impression de livres (publications de sociétés commerciales, ouvrages pédagogiques, etc.), le publipostage direct et l'impression de magazines. L'impression commerciale diffère de 25 l'impression de bureau/bureautique en termes de vitesse, fiabilité et qualité d'impression. L'impression à vitesse élevée par jet d'encre peut être soit alimentée par feuilles soit alimentée par bobines. L'impression par jet d'encre par presse rotative est une technologie 30 d'impression commerciale mise au point pour l'impression sur une bobine de papier continue à des vitesses de centaines de pieds (centaines de 30,48cm) par minute. (Par contraste, la vitesse de l'impression de bureau est généralement inférieure à 50 pages par minute pour le noir 35 uniquement). Dans un mode de réalisation, l'impression à vitesse élevée est réalisée à une vitesse d'au moins 100 pieds/min (100 x 30,48cm/mn) pour une impression

quadrichrome. La fréquence de chauffe pour l'impression à vitesse élevée peut être d'au moins 15 kHz. (Les fréquences de chauffe de l'impression de bureau sont typiquement inférieures à 15 kHz en raison des vitesses d'impression inférieures).

Les vitesses d'impression élevées peuvent compromettre la D.O., ce qui conduit à une résolution inférieure. Tandis que l'amélioration de la D.O. est souhaitée pour la plupart des applications d'impression, dans un mode de réalisation, 10 les compositions d'encre comprenant les systèmes de tensioactifs décrits ici peuvent être utiles pour les applications d'impression commerciale.

Pigments

15

Les pigments sont des matériaux solides, généralement sous la forme d'une matière particulière ou sous une forme facilement mise sous la forme d'une matière particulière, telle qu'un gâteau pressé. Le pigment peut être tout type 20 de pigment classiquement utilisé par l'homme du métier, tel que les pigments noirs et autres pigments colorés comprenant les pigments bleus, noirs, marron, cyan, verts, blancs, violets, magenta, rouges, orangés ou jaunes. Des mélanges de différents pigments peuvent également être 25 utilisés. Les exemples représentatifs des pigments noirs comprennent divers noirs de carbone (Pigment Noir 7) tels que les noirs de tunnel, les noirs de fourneau, les noirs de gaz et les noirs de fumée, et comprennent, par exemple, les noirs de carbone vendus sous le nom de Regal®, Black 30 Pearls®, Elftex®, Monarch®, Mogul®, et les noirs de carbone Vulcan® disponibles auprès de Cabot Corporation (tels que Black Pearls® 2000, Black Pearls® 1400, Black Pearls® 1300, Black Pearls® 1100, Black Pearls® 1000, Black Pearls® 900, Black Pearls® 880, Black Pearls® 800, Black Pearls® 700, 35 Black Pearls® 570, Black Pearls® L, Elftex® 8, Monarch® 1400, Monarch® 1300, Monarch® 1100, Monarch® 1000, Monarch® 900, Monarch® 880, Monarch® 800, Monarch® 700, Regal® 660, Mogul®

L, Regal® 330, Regal® 400, Vulcan® P). Des noirs de carbone disponibles auprès d'autres fournisseurs peuvent être utilisés. Les classes adéquates de pigments colorés comprennent, par exemple, les anthraquinones, les bleus de phtalocyanine, les verts de phtalocyanine, les diazos, les monoazos, les pyranthrone, les pérylènes, les jaunes hétérocycliques, les quinacridones, les quinolonoquinolones et les (thio)indigoïdes. De tels pigments sont disponibles dans le commerce soit sous la forme d'une poudre soit sous la forme d'un gâteau de filtration auprès d'un certain nombre de sources comprenant BASF Corporation, Engelhard Corporation, Sun Chemical Corporation, Clariant et Dianippon Ink and Chemicals (DIC). Dans un mode de réalisation, le pigment ne comporte pas d'amines primaires.

Les exemples de bleus de phtalocyanine comprennent le bleu de phtalocyanine de cuivre et les dérivés de celui-ci (Pigment Bleu 15). Les exemples de quinacridones comprennent le Pigment Orange 48, le Pigment Orange 49, le Pigment Rouge 122, le Pigment Rouge 192, le Pigment Rouge 202, le Pigment Rouge 206, le Pigment Rouge 207, le Pigment Rouge 209, le Pigment Violet 19 et le Pigment Violet 42. Les exemples d'anthraquinones comprennent le Pigment Rouge 43, le Pigment Rouge 194 (Rouge Périnone), le Pigment Rouge 216 (Rouge Pyranthrone bromé) et le Pigment Rouge 226 (Rouge Pyranthrone). Les exemples de pérylènes comprennent le Pigment Rouge 123 (Vermillion), le Pigment Rouge 149 (Écarlate), le Pigment Rouge 179 (Marron), le Pigment Rouge 190 (Rouge), le Pigment Violet, le Pigment Rouge 189 (Rouge à nuance jaune) et le Pigment Rouge 224. Les exemples de thioindigoïdes comprennent le Pigment Rouge 86, le Pigment Rouge 87, le Pigment Rouge 88, le Pigment Rouge 181, le Pigment Rouge 198, le Pigment Violet 36 et le Pigment Violet 38. Les exemples de jaune hétérocyclique comprennent le Pigment Jaune 117 et le Pigment Jaune 138. Les autres exemples adéquats de pigments comprennent les pigments jaunes tels que le Pigment Jaune 1, 74, 128, 139, 155, 180, 185, 213, 218, 220 et 221, les pigments rouges tels que le

Pigment Rouge 177, 185, 254 et 269, les pigments bleus tels que le Pigment Bleu 16 et 60, les pigments orangés tels que le Pigment Orange 168, et les pigments verts tels que le Pigment Vert 7 et 36. Les exemples des autres pigments colorés adéquats sont décrits dans Colour Index, 3^e édition (The Society of Dyers and Cikirysts, 1982).

Les pigments peuvent en outre incorporer des colorants additionnels pour modifier l'équilibre des couleurs et ajuster la densité optique. Ces colorants comprennent les 10 colorants alimentaires, les colorants FD&C, les colorants acides, les colorants directs, les colorants réactifs, les dérivés des acides sulfoniques de phtalocyanine, comprenant les dérivés de phtalocyanine de cuivre, les sels de sodium, les sels d'ammonium, les sels de potassium et les sels de 15 lithium.

Dans un mode de réalisation, le pigment est un pigment auto-dispersé, par exemple choisi parmi le noir de carbone oxydé et les pigments auxquels est fixé au moins un groupe organique. De tels pigments auto-dispersés peuvent être 20 préparés en modifiant l'un quelconque des pigments décrits ici.

Dans un mode de réalisation, le pigment auto-dispersé est un noir de carbone oxydé. Dans un mode de réalisation, les « noirs de carbone oxydés » sont des pigments de noir 25 de carbone ayant généralement un pH <7,0 qui comportent des groupes ioniques ou ionisables liés en surface tels qu'un ou plusieurs d'alcools (phénols, naphtols), lactones, carbonyles, carboxyles (par exemple, acides carboxyliques), anhydrides, éthers et quinones. Le degré d'oxydation du 30 noir de carbone peut déterminer la concentration superficielle de ces groupes. Dans un mode de réalisation, le noir de carbone oxydé est obtenu en oxydant un noir de carbone non modifié, par exemple les pigments choisis parmi les noirs de tunnel, les noirs de fourneau, les noirs de gaz et les noirs de fumée. Les exemples de noirs de carbone 35 non modifiés comprennent ceux disponibles dans le commerce auprès de Cabot Corporation sous les noms Regal[®], Black

Pearls®, Elftex®, Monarch®, Mogul®, et Vulcan®, tels que Black Pearls® 1100, Black Pearls® 900, Black Pearls® 880, Black Pearls® 800, Black Pearls® 700, Black Pearls® 570, Elftex® 8, Monarch® 900, Monarch® 880, Monarch® 800, Monarch® 700, Regal® 660 et Regal® 330. Les exemples d'agents oxydants pour noirs de carbone comprennent le gaz d'oxygène, l'ozone, les peroxydes tels que le peroxyde d'hydrogène, les persulfates tels que le persulfate de sodium et de potassium, les hypohalites telles que l'hypochlorite de sodium, l'acide nitrique, et les oxydants contenant des métaux de transition tels que les sels de permanganate, le tétr oxyde d'osmium, les oxydes de chrome, les nitrates de cérium et d'ammonium, et les mélanges de ceux-ci (par exemple, mélanges d'oxydants gazeux tels que l'oxygène et l'ozone). Dans un autre mode de réalisation, le noir de carbone oxydé est obtenu auprès de sources commerciales, telles que Black Pearls® 1400, Black Pearls® 1300, Black Pearls® 1000, Black Pearls® L, Monarch® 1000, Mogul® L, et Regal® 400, disponibles dans le commerce auprès de Cabot Corporation.

Dans un mode de réalisation, le pigment comporte au moins un groupe organique fixé où un groupe organique « fixé » peut être distingué d'un groupe adsorbé en ce qu'une extraction soxhlet pendant plusieurs heures (par exemple, au moins 4, 6, 8, 12 ou 24 heures) n'éliminera pas le groupe fixé du pigment. Dans un autre mode de réalisation, le groupe organique est fixé au pigment si le groupe organique ne peut pas être éliminé après lavage répété avec un solvant ou un mélange de solvants qui peuvent dissoudre le matériau de traitement organique de départ mais ne peuvent pas disperser le pigment traité. Dans encore un autre mode de réalisation, « fixé » désigne une liaison telle qu'une liaison covalente, par exemple un pigment lié ou lié par covalence à un groupe nucléophile ou organique.

Le groupe organique peut être un groupe aliphatique, un groupe organique cyclique ou un composé organique

comportant une partie aliphatique et une partie cyclique. Dans un mode de réalisation, le groupe organique est fixé via un sel de diazonium dérivé d'une amine primaire capable de former, même de façon transitoire, un sel de diazonium.

5 D'autres procédés de fixation sont décrits ci-dessous. Le groupe organique peut être substitué ou non substitué, ramifié ou non ramifié. Les groupes aliphatiques comprennent, par exemple, les groupes dérivés d'alcanes, d'alcènes, d'alcools, d'éthers, d'aldéhydes, de cétones,

10 d'acides carboxyliques et de glucides. Les groupes organiques cycliques comprennent, mais sans que ce soit limitatif, les groupes hydrocarbure alicycliques (par exemple, cycloalkyles, cycloalcényles), les groupes hydrocarbure hétérocycliques (par exemple, pyrrolidinyle, 15 pyrrolinyle, pipéridinyle, morpholinyle et autres), les groupes aryles (par exemple, phényle, naphtyle, anthracényle), et les groupes hétéroaryles (imidazolyle, pyrazolyle, pyridinyle, thiényle, thiazolyle, furyle, indolyle et triazolyle, tels que les groupes 1,2,4-20 triazolyle et 1,2,3-triazolyle).

Dans un mode de réalisation, l'au moins un groupe organique fixé comprend au moins un groupe ionique, un groupe ionisable, ou des mélanges d'un groupe ionique et d'un groupe ionisable. Un groupe ionique peut être soit 25 anionique soit cationique et il peut être associé à un contre-ion de la charge opposée comprenant des contre-ions inorganiques ou organiques, tels que Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , NR'_4^+ , acétate, NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{R}'\text{SO}_3^-$, $\text{R}'\text{OSO}_3^-$, OH^- ou Cl^- , où R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe organique, tel 30 qu'un groupe aryle ou alkyle substitué ou non substitué. Un groupe ionisable est un groupe qui est capable de former un groupe ionique dans le milieu d'utilisation. Les groupes anioniques sont des groupes ioniques chargés négativement qui peuvent être générés à partir de groupes comportant des substituants ionisables qui peuvent former des anions (groupes anionisables), tels que des substituants acides. Les groupes cationiques sont des groupes ioniques

organiques chargés positivement qui peuvent être générés à partir de substituants ionisables qui peuvent former des cations (groupes cationisables), tels que des amines protonées. Les exemples spécifiques de groupes anioniques 5 comprennent COO^- , SO_3^- , OSO_3^- , HPO_3^- ; OPO_3^{2-} ou PO_3^{2-} , et les exemples spécifiques de groupe anionisable peuvent comprendre COOH , SO_3H , PO_3H_2 , $\text{R}'\text{SH}$ ou $\text{R}'\text{OH}$, où R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe organique, tel qu'un groupe aryle ou alkyle substitué ou non substitué. 10 Par ailleurs, les exemples spécifiques de groupes cationiques ou cationisables comprennent les alkyl- ou aryl-amines, qui peuvent être protonées en milieu acide pour former des groupes ammonium $\text{NR}'_2\text{H}^+$, où R' représente un groupe organique, tel que des groupes aryles ou alkyles 15 substitués ou non substitués. Les groupes ioniques organiques comprennent ceux décrits dans le brevet U.S. N° 5 698 016.

Par exemple, le groupe fixé peut être un groupe organique tel qu'un groupe acide benzène carboxylique 20 (groupe $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$), un groupe acide benzène dicarboxylique, un groupe acide benzène tricarboxylique, un groupe acide benzène sulfonique (un groupe $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$), ou des sels de ceux-ci. Dans un mode de réalisation, une modification superficielle visant à introduire des groupes ioniques ou 25 ionisables sur la surface d'un pigment, telle qu'une chloration et une sulfonylation, peut également être utilisée.

Dans un mode de réalisation, le noir de carbone est modifié avec au moins un groupe organique via un traitement 30 au diazonium tel que détaillé, par exemple, dans les brevets suivants : Brevets U.S. Nos 5 554 739 ; 5 630 868 ; 5 672 198 ; 5 707 432 ; 5 851 280 ; 5 885 335 ; 5 895 522 ; 5 900 029 ; 5 922 118 ; 6 042 643 ; 6 534 569 ; 6 398 858 et 6 494 943 (conditions de cisaillement élevé) 6 372 820 ; 35 6 368 239 ; 6 350 519 ; 6 337 358 ; 6 103 380 ; 7 173 078 ; 7 056 962 ; 6 942 724 ; 6 929 889 ; 6 911 073 ; 6 478 863 ; 6 472 471 ; et WO 2011/143533,. Dans un mode de

réalisation, la fixation se produit via une réaction du diazonium où l'au moins un groupe organique comporte un substituant de type sel de diazonium. Dans un autre mode de réalisation, la fixation directe peut être formée en 5 utilisant les procédés à base de diazonium et de radicaux libres stables décrits, par exemple, dans les brevets U.S. Nos 6 068 688 ; 6 337 358 ; 6 368 239 ; 6 551 393 ; 6 852 158, qui utilisent la réaction d'au moins un radical avec au moins une particule, un radical étant généré par 10 l'interaction d'au moins un composé à base de métaux de transition avec au moins un composé organo-halogénure en présence d'une ou plusieurs particules capables de capture de radicaux et autres. Dans un mode de réalisation, le groupe organique est dérivé de composés aromatiques à 15 fonction amino, tels que la 4-aminobenzylamine (4-ABA), la 3-aminobenzylamine (3-ABA), la 2-aminobenzylamine (2-ABA), la 2-aminophénylethylamine, la 4-aminophényl-(2-sulfatoéthyl)-sulfone, (APSES), l'acide p-aminobenzoïque (PABA), l'acide 4-aminophthalique (4-APA) et l'acide 5- 20 aminobenzène-1,2,3-tricarboxylique.

Dans un mode de réalisation, l'au moins un groupe organique est capable de se lier au calcium (par exemple, ayant des indices de calcium définis), comprenant les groupes organiques décrits dans la demande PCT publiée sous 25 le N° WO 2007/053564. Par exemple, le groupe organique comprend au moins un groupe acide bisphosphonique géminale, des esters partiels de celui-ci, ou des sels de celui-ci, par exemple, un groupe répondant à la formule $-CQ(PO_3H_2)_2$, des esters partiels de celui-ci, ou des sels de celui-ci, 30 formule dans laquelle Q est lié à la position géminale et peut être H, R, OR, SR ou NR₂ où R", qui peut être identique ou différent, est défini tel que ci-dessus, ou peut être l'atome d'H, un groupe alkyle en C₁ à C₁₈ saturé ou insaturé, ramifié ou non ramifié, un groupe acyle en C₁ à C₈ 35 saturé ou insaturé, ramifié ou non ramifié, un groupe aralkyle, un groupe alkaryle, ou un groupe aryle. Par ailleurs, les brevets U. S. Nos. 5 672 198, 5 922 118,

6 042 643 et 6 641 656 décrivent des pigments modifiés comportant divers groupes fixés, comprenant des groupes acide phosphonique.

Dans encore un autre mode de réalisation, l'au moins 5 un noir de carbone peut être modifié (par exemple, pour fixer des groupes fonctionnels) en utilisant les procédés des brevets U. S. Nos. 5 837 045 et 6 660 075 et la demande PCT WO 2009/048564 (réaction avec des composés organiques 10 contenant une double liaison ou une triple liaison C--C activée par au moins un substituant) ou la demande de brevet U.S. publiée sous le N° 2004/0171725, les brevets US 6 664 312, 6 831 194 (réaction avec un composant de type anhydride), 6 936 097, les demandes de brevet U.S. Nos. 2001/0036994, 2003/0101901 (réaction avec des groupes 15 organiques comportant un groupe $-N=N-N-$), le brevet canadien N° 2 351 162, le brevet européen N° 1 394 221, et les publications PCT Nos. WO 01/51566 (réaction entre au moins un électrophile et au moins un nucléophile), WO 04/63289, WO 2010/141071 (réaction avec H2N-A-Y où A 20 représente un hétéroatome), et WO 99/23174. D'autres exemples de groupes organiques représentatifs sont décrits dans les brevets U.S. Nos. 5 571 311 ; 5 630 868 ; 5 707 432, 5 955 232 ; 5 922 118 ; 5 900 029 ; 5 895 522 ; 5 885 335 ; 5 851 280 ; 5 837 045 ; 5 713 988 ; et 25 5 803 959 ; la Publication PCT N° WO 96/18688 ; et la demande de brevet PCT N° WO 96/18690.

On peut faire varier la quantité de groupes organiques fixés en fonction de l'utilisation souhaitée du noir de carbone modifié et du type de groupe fixé. Par exemple, la 30 quantité totale de groupe organique peut être d'environ 0,01 à environ 10,0 micromoles de groupes/m² de surface de pigment, tel que mesuré par adsorption d'azote (méthode BET), comprenant d'environ 0,5 à environ 5,0 micromoles/m², d'environ 1 à environ 3 micromoles/m², ou d'environ 2 à 35 environ 2,5 micromoles/m².

Dans un mode de réalisation, la dispersion peut être formulée pour fournir une quantité de pigment telle que la

quantité finale dans la composition d'encre pour jet d'encre soit efficace pour fournir la qualité d'image souhaitée (par exemple, densité optique) sans nuire à la performance de l'encre pour jet d'encre. Dans un mode de 5 réalisation, le pigment est présent dans une quantité située dans la plage de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, par exemple, une quantité située dans la plage de 2 % à 10 % en poids, de 3 % à 10 % en poids, de 2 % à 7 % en poids, ou de 3 % à 7 % en poids, 10 par rapport au poids total de la composition.

Dans un mode de réalisation, le pigment peut être modifié tel qu'indiqué ci-dessus, ou non modifié, et la composition d'encre pour jet d'encre comprend des dispersants polymères permettant de disperser ou de mieux 15 disperser le pigment (« dispersé dans un polymère »). Dans un mode de réalisation, le pigment est encapsulé dans un polymère. Les agents dispersants peuvent également être un dispersant de type polymère naturel ou polymère synthétique. Les exemples spécifiques de dispersants de 20 type polymère naturel comprennent les protéines telles que la colle, la gélatine, la caséine et l'albumine ; les caoutchoucs naturels tels que la gomme arabique et la gomme adragante ; les glucosides tels que la saponine ; l'acide alginique et les dérivés de l'acide alginique tels que 25 l'alginate de propylèneglycol, l'alginate de triéthanolamine et l'alginate d'ammonium ; et les dérivés de cellulose tels que la méthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'éthylhydroxycellulose. Les exemples spécifiques de 30 dispersants polymères, comprenant les dispersants polymères synthétiques, comprennent les alcools polyvinyliques, les polyvinylpyrrolidones, les résines acryliques ou méthacryliques (souvent désignées par « (méth)acryliques ») telles que l'acide poly(méth)acrylique, les copolymères 35 acide acrylique-(méth)acrylonitrile, les copolymères (méth)acrylate de potassium-(méth)acrylonitrile, les copolymères acétate de vinyle-ester de (méth)acrylate et

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

20

Solvants

Dans un mode de réalisation, l'au moins un solvant est soluble dans l'eau ou miscible à l'eau. Dans un autre mode de réalisation, l'au moins un solvant est chimiquement stable dans des conditions d'hydrolyse aqueuse (par exemple, réaction avec de l'eau dans des conditions de vieillissement par la chaleur, comprenant, par exemple, l'hydrolyse d'esters et de lactones). Dans un mode de réalisation, l'au moins un solvant présente une constante diélectrique inférieure à celle de l'eau, telle qu'une constante diélectrique située dans la plage d'environ 10 à environ 78 à 20 °C. Les exemples de solvants adéquats comprennent les glycols de faible poids moléculaire (tels que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le tétraéthylène glycol, le dipropylène glycol, l'éther monométhylique d'éthylène glycol, l'éther monoéthylique d'éthylène glycol, l'éther monométhylique ou

monoéthylique de triéthylène glycol, l'éther monométhylique de diéthylène glycol, l'éther monoéthylique de diéthylène glycol, l'éther monobutylique de diéthylène glycol et l'éther monobutylique de tétraéthylène glycol) ; les 5 alcools (tels que l'éthanol, le propanol, l'alcool isopropylique, l'alcool n-butylique, l'alcool sec-butylique et l'alcool tert-butylique, le 2-propyn-1-ol (alcool propargylique), le 2-butén-1-ol, le 3-butén-2-ol, le 3-butyn-2-ol et le cyclopropanol) ; les diols contenant 10 d'environ 2 à environ 40 atomes de carbone (tels que le 1,3-pantanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pantanediol, le 1,4-pantanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,5-hexanediol, le 2,6-hexanediol, le néopentylglycol (2,2-diméthyl-1,3-propanediol), le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol, le 15 1,5-pantanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,2,6-hexanetriol et le poly(éthylène-co-propylène) glycol, ainsi que leurs produits réactionnels avec les oxydes d'alkylène, comprenant les oxydes d'éthylène, comprenant l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène) ; les triols contenant 20 d'environ 3 à environ 40 atomes de carbone (tels que la glycérine (glycérol), le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le 1,3,5-pantanetriol, le 1,2,6-hexanetriol et autres ainsi que leurs produits réactionnels avec les oxydes d'alkylène, comprenant l'oxyde d'éthylène, 25 l'oxyde de propylène et les mélanges de ceux-ci) ; les polyols (tels que le pentaérythritol) ; les amides (tels que le diméthylformaldéhyde et le diméthylacétamide) ; les cétones ou les cétoalcools (tels que l'acétone et la diacétone alcool) ; les éthers (tels que le tétrahydrofurane et le dioxane) ; les lactames (tels que 30 la 2-pyrrolidone, la N-méthyl-2-pyrrolidone et l'ε-caprolactame) ; les urées ou les dérivés d'urée (tels que la di-(2-hydroxyéthyl)-5,5,-diméthylhydantoïne (dantacol) et la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone) ; les sels internes 35 (tels que la bétaine) ; et les dérivés de l'hydroxyamide (tels que l'acétyléthanolamine, l'acétylpropanolamine, la propylcarboxyéthanolamine et la propylcarboxypropanolamine,

ainsi que leurs produits réactionnels avec les oxydes d'alkylène). Les autres exemples comprennent les saccharides (tels que le maltitol, le sorbitol, la gluconolactone et le maltose) ; les dérivés du sulfoxyde (symétriques et asymétriques) contenant d'environ 2 à environ 40 atomes de carbone (tels que le diméthylsulfoxyde, le méthyléthylsulfoxyde et les alkylphénylsulfoxydes) ; et les dérivés de la sulfone (symétriques et asymétriques) contenant d'environ 2 à environ 40 atomes de carbone (tels que la diméthylsulfone, la méthyléthylsulfone, le sulfolane (tétraméthylénèsulfone, une sulfone cyclique), les dialkylsulfones, les alkylphénylsulfones, la diméthylsulfone, la méthyléthylsulfone, la diéthylsulfone, 15 l'éthylpropylsulfone, la méthylphénylsulfone, le méthylsulfolane et le diméthylsulfolane). Le solvant organique peut comprendre des mélanges de solvants organiques.

20 **Autres additifs**

Dans un mode de réalisation, outre le tensioactif, les compositions d'encre pour jet d'encre peuvent en outre comprendre un ou plusieurs additifs adéquats destinés à 25 conférer un certain nombre de propriétés souhaitées tout en maintenant la stabilité des compositions. Les autres additifs sont bien connus dans l'art et comprennent les humectants, les biocides et les fongicides, les liants tels que les liants polymères, les agents de contrôle du pH, les accélérateurs de séchage, les agents pénétrants et autres. 30 La quantité d'un additif particulier varie en fonction d'une variété de facteurs mais ils sont généralement présents en une quantité située dans la plage entre 0,01 % et 40 % par rapport au poids de la composition d'encre pour 35 jet d'encre. Dans un mode de réalisation, l'au moins un additif est présent dans une quantité située dans la plage de 0,05 % à 5 %, par exemple, une quantité située dans la

plage de 0,1 % à 5 %, ou une quantité située dans la plage de 0,5 % à 2 %, en poids par rapport au poids total de la composition d'encre pour jet d'encre.

Les humectants et les composés organiques solubles dans l'eau autres que l'eau moins un solvant organique peuvent également être ajoutés à la composition d'encre pour jet d'encre, par exemple dans le but de prévenir le colmatage de la buse ainsi que pour offrir des propriétés de pénétration dans le papier (agents pénétrants), d'amélioration du séchage (accélérateurs de séchage) et anti-gondolage. Dans un mode de réalisation, l'humectant et/ou le composé soluble dans l'eau est présent dans une quantité située dans la plage de 0,1 % à 10 %, par exemple, une quantité située dans la plage de 1 % à 10 %, ou une quantité située dans la plage de 0,1 % à 5 %, ou de 1 % à 5 %.

Les exemples spécifiques d'humectants et d'autres composés solubles dans l'eau qui peuvent être utilisés comprennent les glycols de faible poids moléculaire tels que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le tétraéthylène glycol et le dipropylène glycol ; les diols contenant d'environ 2 à environ 40 atomes de carbone, tels que le 1,3-pantanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pantanediol, le 1,4-pantanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,5-hexanediol, le 2,6-hexanediol, le néopentylglycol (2,2-diméthyl-1,3-propanediol), le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pantanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,2,6-hexanetriol, le poly(éthylène-co-propylène) glycol et autres, ainsi que leurs produits réactionnels avec les oxydes d'alkylène, comprenant les oxydes d'éthylène, comprenant l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène ; les dérivés du triol contenant d'environ 3 à environ 40 atomes de carbone, comprenant la glycérine, le triméthylolpropane, le 1,3,5-pantanetriol, le 1,2,6-hexanetriol et autres ainsi que leurs produits réactionnels avec les oxydes d'alkylène, comprenant l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, et les mélanges de ceux-ci ; le néopentylglycol, (2,2-diméthyl-

1,3-propanediol) et autres, ainsi que leurs produits réactionnels avec les oxydes d'alkylène, comprenant l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène dans un rapport molaire souhaitable pour former des matériaux présentant une large plage de poids moléculaires ; le thioglycol ; le pentaérythritol et les alcools inférieurs tels que l'éthanol, le propanol, l'alcool iso-propyle, l'alcool n-butylique, l'alcool sec-butylique et l'alcool tert-butylique, le 2-propyn-1-ol (alcool propargylique), le 2-butén-1-ol, le 3-butén-2-ol, le 3-butyn-2-ol et le cyclopropanol ; les amides tels que le diméthylformaldéhyde et le diméthylacétamide ; les cétones ou les cétoalcools tels que l'acétone et la diacétone alcool ; les éthers tels que le tétrahydrofurane et le dioxane ; les cellosolves tels que l'éther monométhylique d'éthylène glycol et l'éther monoéthylique d'éthylène glycol, l'éther monométhylique (ou monoéthylique) de triéthylène glycol ; les carbitols tels que l'éther monométhylique de diéthylène glycol, l'éther monoéthylique de diéthylène glycol, et l'éther monobutylique de diéthylène glycol ; les lactames tels que la 2-pyrrolidone, la N-méthyl-2-pyrrolidone et l' ϵ -caprolactame ; l'urée et les dérivés de l'urée ; les sels internes tels que la bétaine et autres ; les dérivés thio (soufre) des matériaux mentionnés ci-dessus comprenant le 1-butanethiol ; le t-butanethiol, le 1-méthyl-1-propanethiol, le 2-méthyl-1-propanethiol ; le 2-méthyl-2-propanethiol ; le thiocyclopropanol, le thioéthylèneglycol, le thiodiéthylèneglycol, le trithio- ou dithiodiéthylèneglycol et autres ; les dérivés de l'hydroxyamide, comprenant l'acétyléthanolamine, l'acetylpropanolamine, la propylcarboxyéthanolamine, la propylcarboxypropanolamine et autres ; les produits réactionnels des matériaux mentionnés ci-dessus avec les oxydes d'alkylène ; et les mélanges de ceux-ci. Les autres exemples comprennent les saccharides tels que le maltitol, le sorbitol, la gluconolactone et le maltose ; les alcools polyhydriques tels que le triméthylol propane et le triméthylol éthane ; la N-méthyl-2-

pyrrolidone ; la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone ; les dérivés de sulfoxyde contenant d'environ 2 à environ 40 atomes de carbone, comprenant les dialkylesulfures (sulfoxydes symétriques et asymétriques) tels que le 5 diméthylsulfoxyde, le méthyléthylsulfoxyde, les alkylphénylesulfoxydes et autres ; et les dérivés de sulfone (sulfones symétriques et asymétriques) contenant d'environ 2 à environ 40 atomes de carbone, tels que la diméthylsulfone, la méthyléthylsulfone, le sulfolane 10 (tétraméthylènesulfone, une sulfone cyclique), les dialkylsulfones, les alkylphénylesulfones, la diméthylsulfone, la méthyléthylsulfone, la diéthylsulfone, l'éthylpropylsulfone, la méthylphénylesulfone, le méthylsulfolane, le diméthylsulfolane et autres. Ces 15 matériaux peuvent être utilisés seuls ou en combinaison.

Les biocides et/ou fongicides peuvent également être ajoutés aux dispersions aqueuses ou à la composition d'encre pour jet d'encre décrites ici. Les biocides sont importants pour prévenir la croissance bactérienne puisque 20 les bactéries sont souvent plus grosses que les buses d'encre et peuvent entraîner un colmatage ainsi que d'autres problèmes d'impression. Les exemples de biocides utiles comprennent, mais sans que ce soit limitatif, les sels de benzoate ou de sorbate, et les isothiazolinones. 25 Dans un mode de réalisation, les biocides et/ou fongicides sont présents en une quantité située dans la plage de 0,05 % à 5 % en poids, de 0,05 % à 2 % en poids, de 0,1 % à 5 % en poids, ou de 0,1 % à 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

30

EXEMPLES

Exemple 1

35 Cet exemple décrit des systèmes de tensioactifs et la corrélation avec la D.O. lorsqu'ils sont incorporés dans des compositions d'encre pour jet d'encre.

Le Tableau 1 présente les résultats des tests de solubilité des tensioactifs Surfynol® 440 et Surfynol® 465 dans des mélanges solvant/eau (glycérol, éthylène glycol (EG) ou 2-pyrrolidone (2P) à 5 %).

5

Tableau 1

Concentration de S440	2P à 5 %	glycérol à 5 %	EG à 5 %
0,10 %	soluble	soluble	soluble
0,15 %	soluble	insoluble	insoluble
0,20 %	soluble	insoluble	insoluble
Concentration de S465			
0,50 %	soluble	soluble	soluble
1 %	soluble	soluble	soluble

D'après le Tableau 1, on peut voir que le Surfynol® 440 a une solubilité limitée dans le mélange solvant/eau, 10 tandis que le Surfynol® 465 est très soluble dans toutes les combinaisons de solvant et d'eau.

Le Tableau 2 présente les propriétés physiques d'une composition d'encre contenant un solvant (glycérol, éthylène glycol (EG) et 2-pyrrolidone (2P) à 5 % en poids), 15 et un tensioactif (Surfynol® 465 (« S465 ») ou Surfynol® 440 (« S440 »)) avec un noir de carbone modifié en surface comme pigment (4 % en poids), selon la préparation indiquée dans la demande PCT N° WO 2007/053564. Comme on peut le voir d'après le Tableau 2, toutes les compositions d'encre 20 présentent une tension de surface, une viscosité et des valeurs de pH similaires.

Tableau 2

Tensioactif	Solvant (5 % dans de l'eau)	pH	viscosité (cP)	tension de surface (mN/m)
S465 (0,6 %)	Glycérol	8,48	1,46	34,1
	EG	8,52	1,46	34,5
	2P	8,29	1,42	35,1
S440 (0,2 %)	Glycérol	8,51	1,4	36,6
	EG	8,56	1,42	35,4
	2P	8,35	1,38	36,3

La figure 2 est un graphique à barres du niveau de la D.O. (spectrophotomètre SpectroEye™ de GretagMacbeth) pour les mêmes compositions d'encre comprenant du S465 ou du S440 imprimées sur deux différents papiers (Xerox et Hammermill Copy Plus non traités avec la technologie Colorlok®). On peut voir que la D.O. des encres contenant le tensioactif S440 présentant la solubilité la plus faible est supérieure à celle obtenue à partir des encres contenant le tensioactif S465. Puisqu'une différence importante entre les deux tensioactifs est la solubilité dans le mélange solvant/eau (le pH, la viscosité et la tension de surface étant comparables), on peut conclure que la différence de solubilité contribue à l'amélioration de la D.O. pour la composition d'encre contenant un tensioactif de l'invention. À titre d'autre preuve des effets de la solubilité sur la D.O., la figure 2 montre que les valeurs de la D.O. avec la 2-pyrrolidone comme solvant sont plus faibles lorsqu'on les compare aux valeurs pour le glycérol et l'éthylène glycol. Ceci est compatible avec les données du Tableau 1, dans lequel les tensioactifs sont solubles dans la 2-pyrrolidone pour toutes les concentrations, laquelle solubilité défavoriserait l'agglomération et conduirait ainsi à des valeurs inférieures de la D.O.

25

Exemple 2

Cet exemple décrit la performance d'impression sur un papier non enduit avec des compositions d'encre pour jet d'encre incorporant un système de solvants selon l'invention. Les compositions d'encre pour jet d'encre ont été préparées avec les composants énumérés dans le Tableau 3. Les compositions d'encre ont été préparées à température ambiante et agitées pendant une nuit. Des tests d'impression ont été réalisés avec des imprimantes Epson C88 en mode normal. Des bandes de densité de $L = 0$ à $L = 220$ ont été imprimées sur des papiers non enduits

traités pour jet d'encre Finch (Échantillons 1 et 2 et Échantillons comparatifs 1-6) et mesurées pour déterminer les évaluations de la D.O. Pour ces papiers, un étalement accru des points serait souhaité. Les valeurs de la D.O. 5 ont alors été reportées en fonction de la densité d'impression (figures 2-6). La D.O. a été mesurée par un spectrophotomètre SpectroEye™ (GretagMacbeth). La taille du point et la valeur de gris (plus la valeur de gris est faible, plus la densité de points est élevée) ont été 10 mesurées par ImageXpert.

Tableau 3

tétracétyle glycol	7-10 %
2-pyrrolidone	2-4 %
1,2-hexanediol	2-3 %
éther monobutylique de triéthylène glycol	1-3 %
triéthylène glycol	2-4 %
particule de noir de carbone modifié en surface	4,5 %
système de tensioactifs	voir Tableau 4
reste	eau

Les résultats sont indiqués dans le Tableau 4.

Tableau 4

Échantillon	Système de tensioactifs de l'échantillon d'encre	Papier traité pour jet d'encre Finch	
		Taille moyenne du point (en pixels)	Valeur de gris du point
Échantillon 1	S440/S61 = 0,15/0,8	6 629	83,9
Échantillon 2	1-octyle 2P/S61 = 0,2/0,5	6 252	83,3
Échantillon comparatif 1	S440/S465 = 0,15/0,5	5 931	83,6
Échantillon comparatif 2	1-octyle 2P/S465 = 0,2/0,5	5 180	85,1
Échantillon comparatif 3	S440/2,5-diméthylhexanediol = 0,15/0,6	3 810	85,4
Échantillon comparatif 4	S440/7-octène-1,2-diol = 0,15/0,5	5 479	82,9
Échantillon comparatif 5	Silwet® 68/S465 = 0,05/0,5	4 136	89,8
Échantillon comparatif 6	Zonyl® FSO/S465 = 0,01/0,5	4 308	90,2

Dans le Tableau 4, « 1-octyle 2P » désigne le 5 Surfadone® LP-100, Silwet® 68 est un polysiloxane éthoxylé disponible auprès de Momentive Performance Materials, Inc., et Zonyl® FSO est un tensioactif fluoro non ionique éthoxylé disponible auprès de DuPont.

Le Tableau 4 démontre que le système à deux 10 tensioactifs de l'invention remplit deux fonctions : générer une densité de points élevée par un premier tensioactif, tel qu'indiqué par les valeurs de gris du point réduites, et permettre un étalement rapide par un deuxième tensioactif, tel qu'indiqué par la taille moyenne 15 du point, ce qui est utile pour les papiers non enduits. Ces deux facteurs contribuent à donner une D.O. élevée à une résolution inférieure ou une vitesse d'impression plus

rapide.

La figure 3 est une représentation de la D.O. en fonction de la densité d'impression pour les résultats de l'Échantillon 1 et de l'Échantillon comparatif 1. Comme l'illustre la figure 3, l'Échantillon 1 offre une D.O. sensiblement supérieure sur l'intégralité de la plage de densités d'impression testée. De même, la figure 4 est une représentation de la D.O. en fonction de la densité d'impression, comparant les résultats pour l'Échantillon 2 et l'Échantillon comparatif 2, indiquant là encore une D.O. supérieure pour l'Échantillon 2 sur presque toute la plage de densités d'impression testée. Les représentations de la D.O. en fonction de la densité d'impression pour l'Échantillon 1 et les Échantillons comparatifs 3 et 4 (figure 5), et l'Échantillon 1 et les Échantillons comparatifs 5 et 6 (figure 6), indiquent des D.O. supérieures pour l'intégralité de la plage de densités d'impression.

20

Exemple 3

Cet exemple décrit la performance d'impression sur du papier enduit avec des compositions d'encre pour jet d'encre incorporant le système de solvants selon l'invention. Les compositions d'encre pour jet d'encre ont été préparées avec les composants énumérés dans le Tableau 3. Les échantillons d'encre 3 et 4 ont été préparés selon le Tableau 3, en incorporant du S440/Crodafos MPH1A (Échantillon 3) et du S440/QS 44 (Échantillon 4 ; QS = Triton® QS-44 de la Dow Chemical Company) à titre de systèmes de tensioactifs. L'échantillon comparatif 1 a été utilisé tel que préparé dans l'Exemple 2. Les trois échantillons d'encre ont été imprimés sur du papier offset Verso Influence Gloss.

35 La figure 7 présente des micrographies optiques de l'Échantillon 3 (à droite) et de l'Échantillon comparatif 1 (à gauche) à $L = 140$ sur du papier offset Verso Influence

Gloss. Pour les papiers enduits, la densité optique n'est typiquement pas autant une préoccupation que la réduction de la formation de poches de gouttelettes d'encre qui peuvent apparaître. La figure 7 montre que la composition d'encre de l'Échantillon 3, selon un mode de réalisation de l'invention, produit des points de clarté plus prononcée, indiquant une quantité réduite de formation de poches. Par contraste, l'Échantillon comparatif 1 génère la formation de poches sur le papier enduit, comme l'indique l'image de résolution inférieure à gauche de la figure 7. Par inspection visuelle, l'Échantillon 4 réduit également la formation de poches (non illustré).

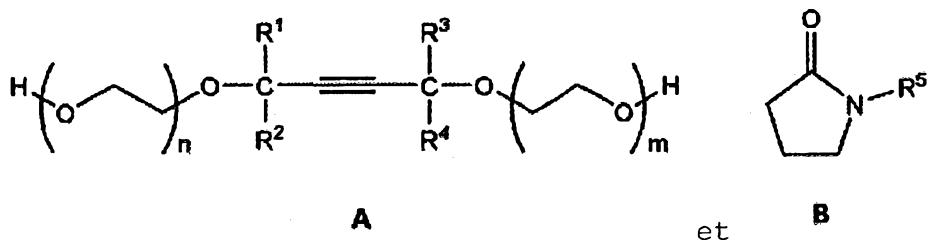
L'utilisation des termes « un » et « une » et « le » et « la » doit s'entendre comme couvrant à la fois la forme singulière et la forme plurielle, sauf indication contraire dans la présente description ou contre-indication claire par le contexte. Les termes « comprenant », « ayant », « incluant » et « contenant » doivent être interprétés comme des termes ouverts (à savoir, signifiants « comprenant, mais sans que ce soit limitatif, ») sauf indication contraire. L'indication des plages de valeurs dans la présente description est simplement destinée à servir de raccourci pour désigner individuellement chaque valeur distincte tombant dans la plage, sauf indication contraire dans la présente description, et chaque valeur distincte est incorporée dans le fascicule comme si elle était indiquée individuellement dans la présente description. Tous les procédés décrits dans la présente description peuvent être réalisés dans n'importe quel ordre adéquat sauf indication contraire dans la présente description ou contre-indication claire par le contexte. L'utilisation de l'un quelconque et de tous les exemples, ou de termes désignant des exemples (par exemple, « tel que ») apparaissant dans la présente description, est simplement destinée à mieux éclairer l'invention et ne pose pas de limitation sur la portée de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Une composition d'encre pour jet d'encre,
comportant :

5 (a) au moins un pigment ;

(b) un premier tensioactif choisi parmi les structures suivantes :

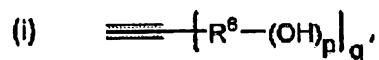


10

15 dans lesquelles les radicaux R¹ à R⁵ sont chacun indépendamment choisis parmi les groupes alkyles en C₁ à C₂₀ linéaires et ramifiés, et n et m sont indépendamment choisis parmi les nombres entiers de manière à ce que n + m soit situé dans la plage de 2 à 9, et dans lesquelles le premier tensioactif a une solubilité de moins de 0,5% dans un mélange glycérol à 5%/eau ;

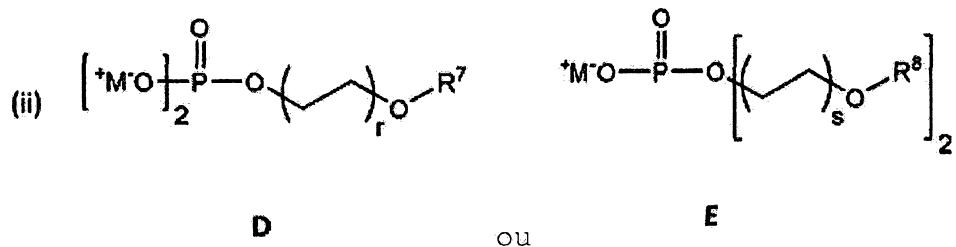
(c) un deuxième tensioactif choisi parmi les structures suivantes :

20



6

25 dans laquelle : R^6 est choisi parmi les groupes alkyles en C_1 à C_{14} linéaires et ramifiés et OH peut être lié à tout atome de carbone du groupe alkyle en C_1 à C_{14} ; p est ≥ 1 ; et q vaut 1 ou 2, ou



et des mélanges de celles-ci, formules dans lesquelles R⁷ et R⁸ sont indépendamment choisis parmi les groupes alkyles en C₁ à C₇, aryles en C₅ à C₂₀, alkaryles en C₆ à C₂₅ et aralkyles en C₆ à C₂₅, linéaires et ramifiés, r et s sont indépendamment choisis parmi les nombres entiers situés dans la plage de 1 à 7, et M représente un contre-ion ; et

(d) au moins un solvant.

10 2. Composition d'encre pour jet d'encre selon la revendication 1, dans laquelle le premier tensioactif est choisi parmi la structure A, et dans laquelle n + m est situé dans la plage de 2 à 5.

15 3. Composition d'encre pour jet d'encre selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans laquelle le premier tensioactif est choisi parmi la structure B et R⁵ est choisi parmi les groupes alkyles en C₃ à C₂₀.

20 4. Composition d'encre pour jet d'encre selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le deuxième tensioactif est choisi parmi C, et p est situé dans la plage de 1 à 5.

25 5. Composition d'encre pour jet d'encre selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle la somme du premier et du deuxième tensioactif est située dans la plage de 0,05 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

30 6. Composition d'encre pour jet d'encre selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la composition d'encre pour jet d'encre est une dispersion aqueuse.

7. Composition d'encre pour jet d'encre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle l'au

moins un solvant est présent dans la composition en une quantité située dans la plage de 1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

8. Composition d'encre pour jet d'encre selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le premier tensioactif a une solubilité inférieure à 0,5 % dans un mélange éthylène glycol à 5 %/eau.

9. Composition d'encre pour jet d'encre selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le premier tensioactif a une solubilité inférieure à 0,5 % dans un mélange 2-pyrrolidone à 5 %/eau.

10. Composition d'encre pour jet d'encre selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle l'au moins un solvant est choisi parmi le glycérol, les alkylène glycols, les alkylène diols, les alkylène triols, la 2-pyrrolidone, la 1-hydroxyéthylpyrrolidone, le xylitol et le sorbitol.

11. Composition d'encre pour jet d'encre selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle le pigment est présent dans la composition d'encre en une quantité située dans la plage de 1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

12. Composition d'encre pour jet d'encre selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle le pigment est un pigment auto-dispersé.

13. Composition d'encre pour jet d'encre selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle le pigment est choisi parmi les noirs de carbone oxydés ou les pigments comportant un groupe organique fixé.

14. Composition d'encre pour jet d'encre selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle le pigment est dispersé dans un polymère.

1/7

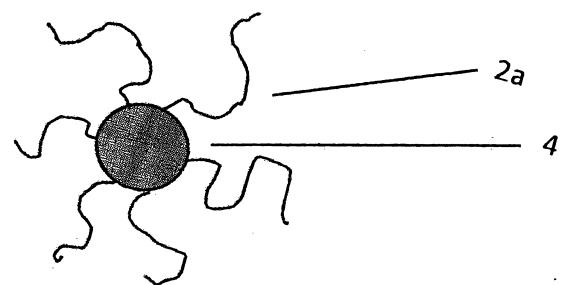


FIG. 1A

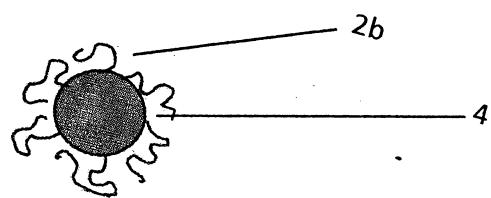


FIG. 1B

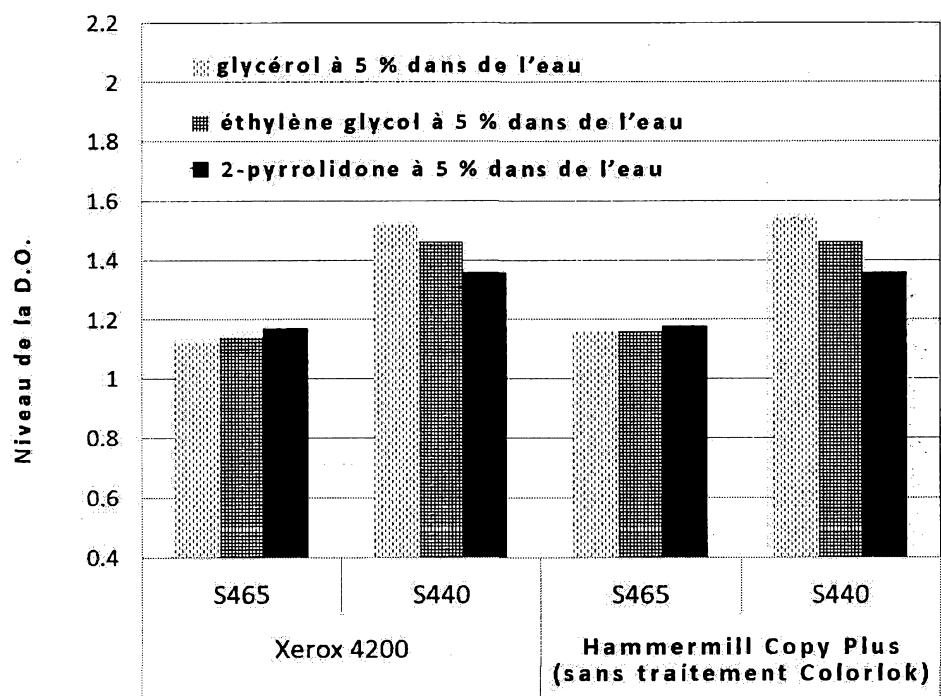


FIG. 2

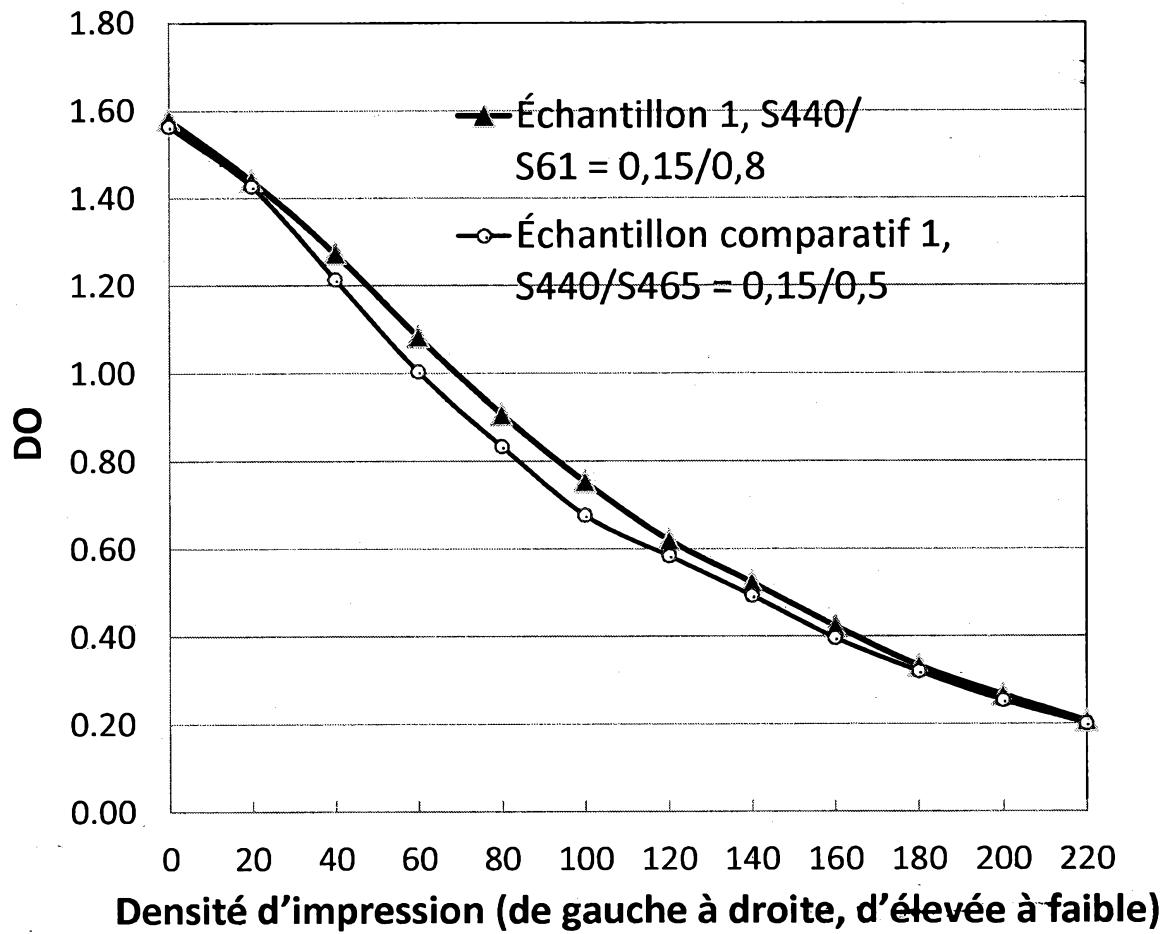
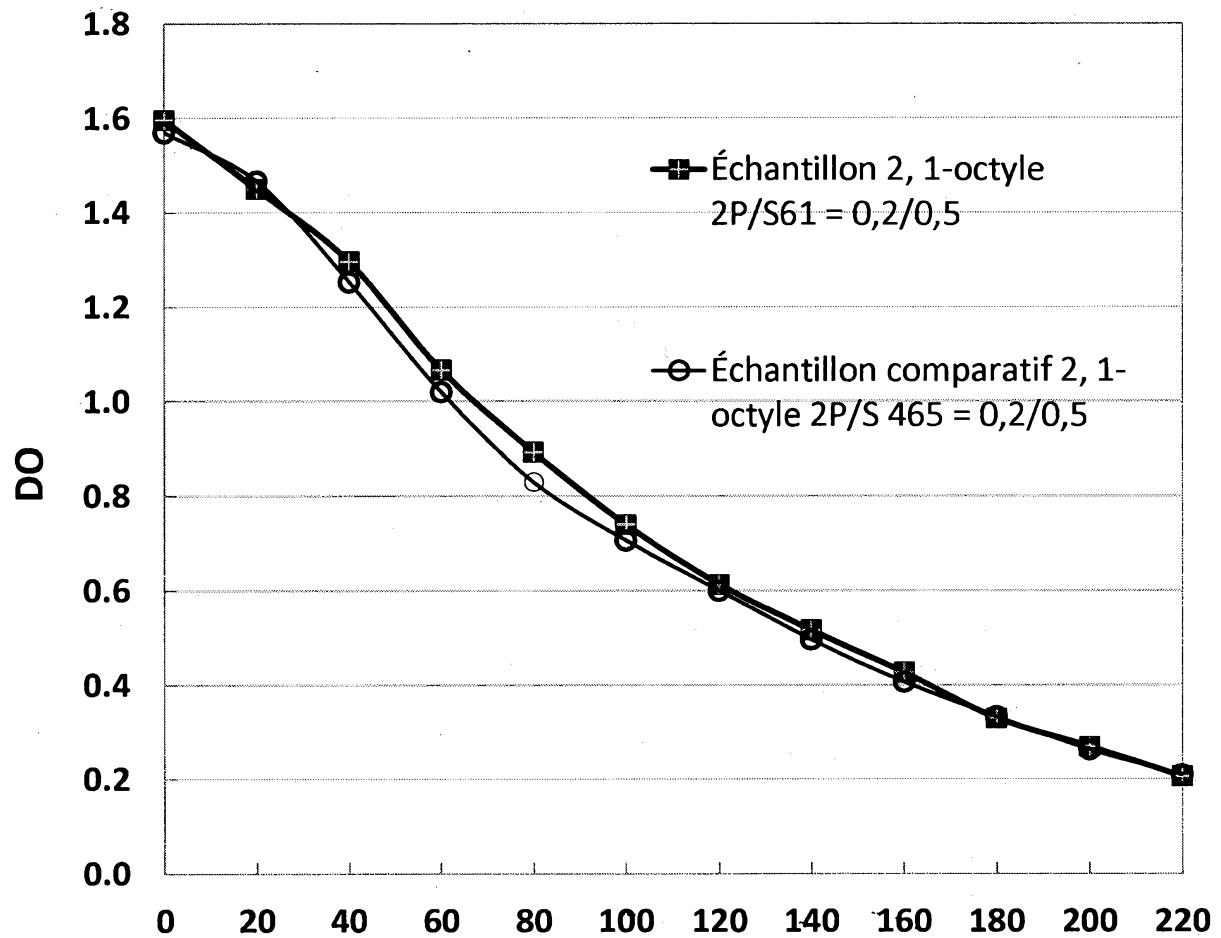


FIG. 3



Densité d'impression (de gauche à droite, d'élevée à faible)

FIG. 4

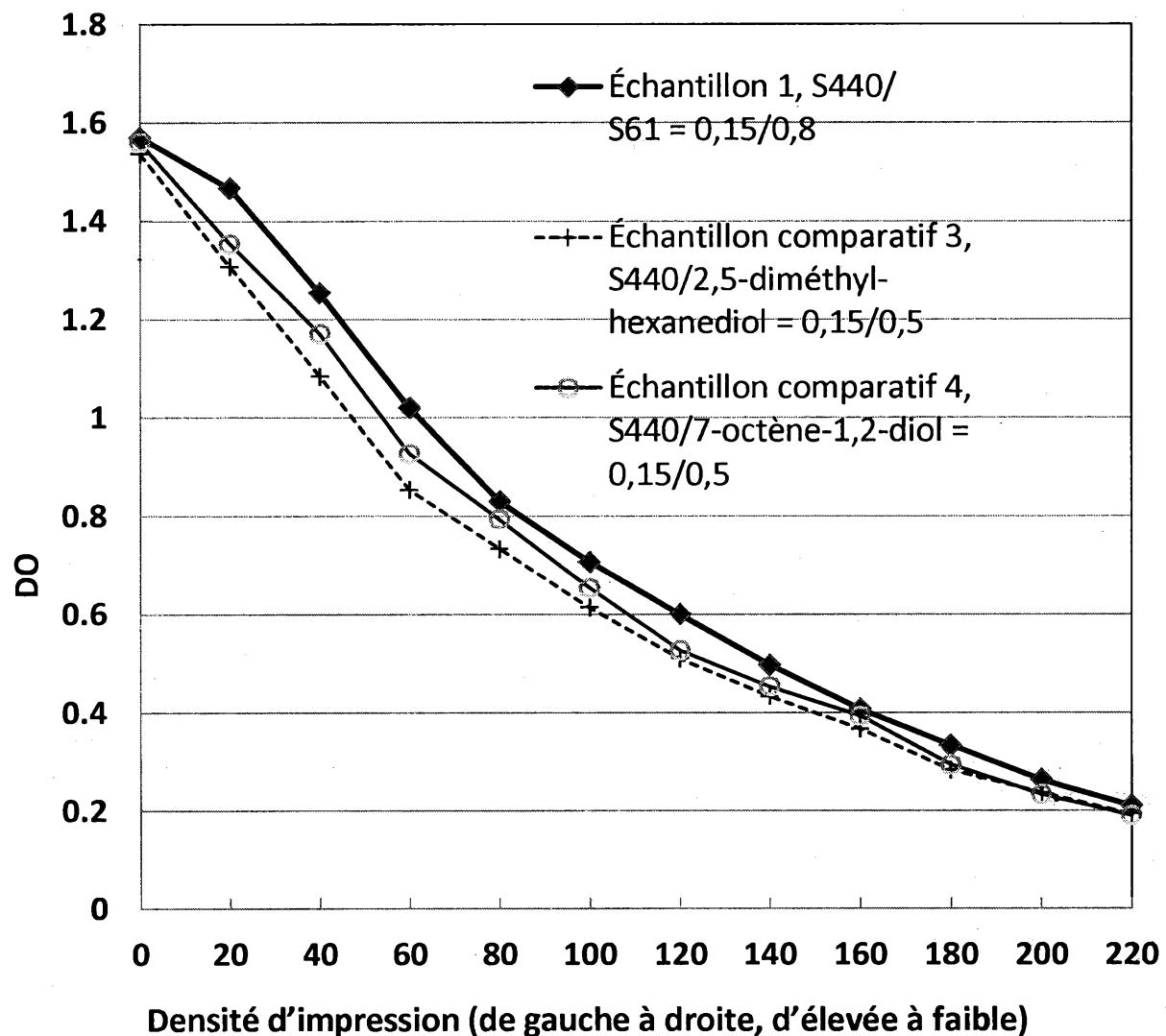


FIG. 5

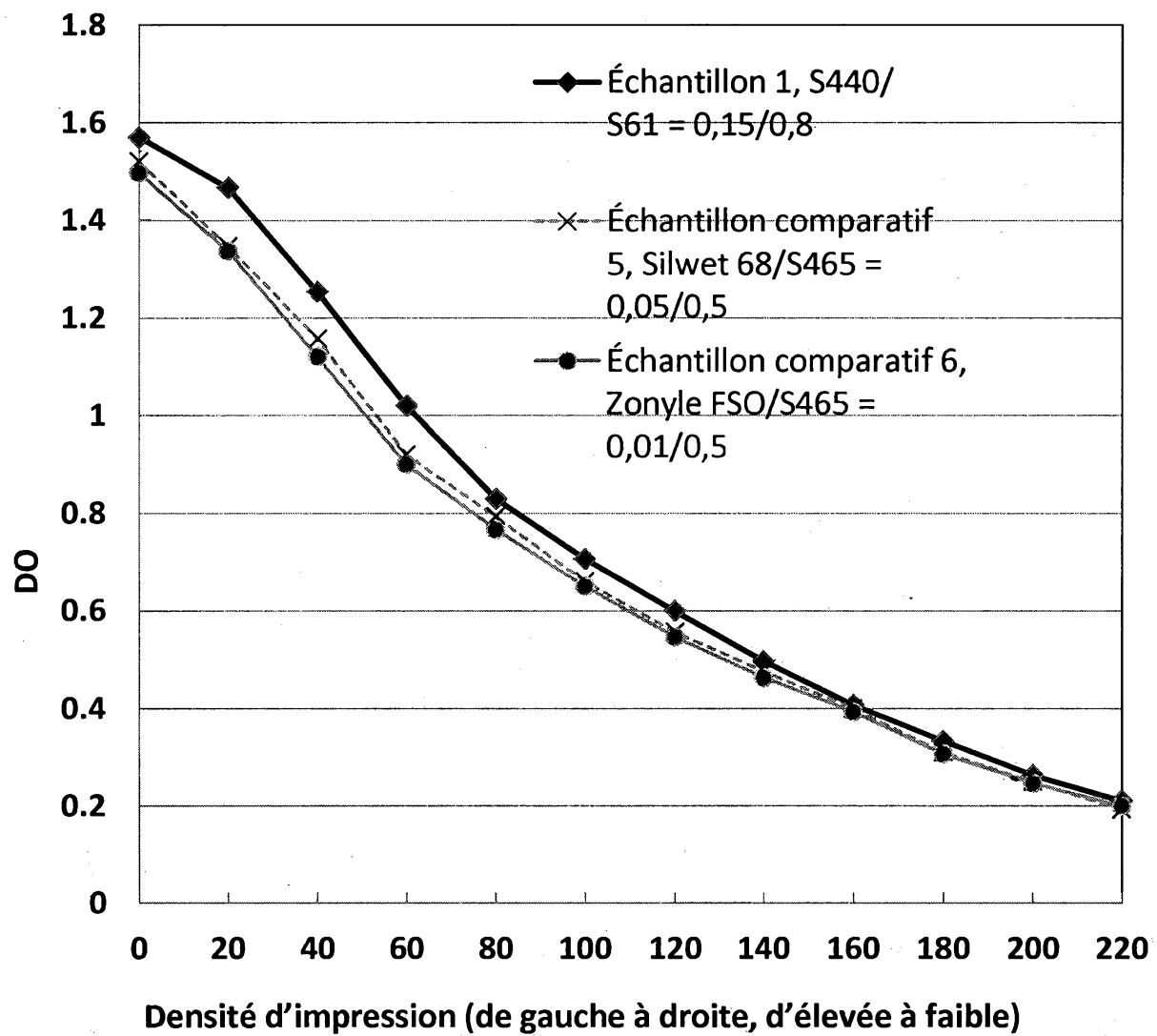
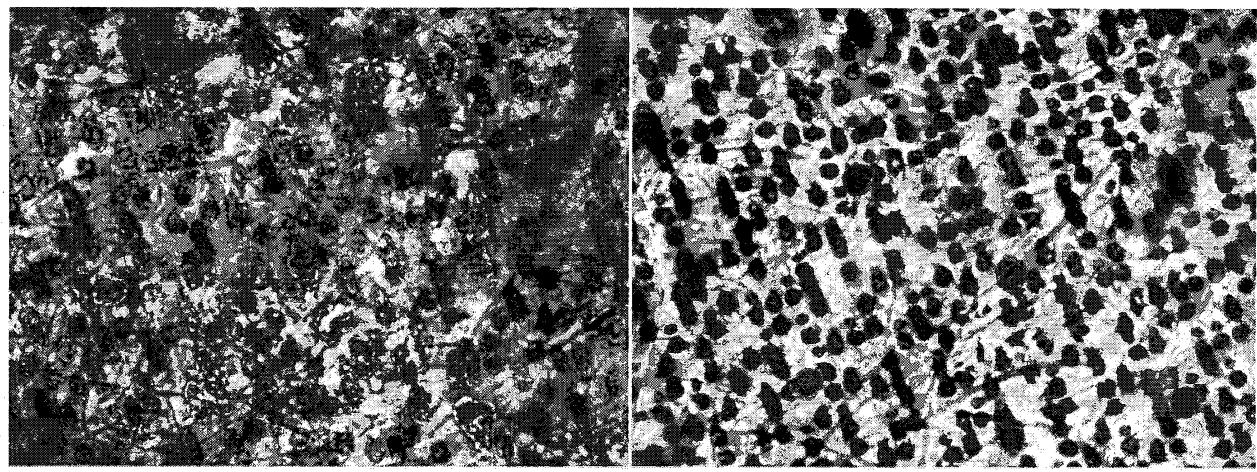


FIG. 6

7/7



—
100 microns

FIG. 7

RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

[x] Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

[x] Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

[x] Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

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

EP 1 193 301 A1 ([SEIKO EPSON CORPORATION [JP]]) 3 Avril 2002 (2002-04-03)

US2003/0195274 A1 (NAKAMURA HIROTO [JP]) 16 octobre 2003 (2003-10-16)

US2011/0288212 A1 (JASON DEINER [US]) 24 novembre 2011 (2011-11-24)

EP 2 248 861 A1 (SEIKO EPSON CORPORATION [JP]) 10 novembre 2010 (2010-11-10)

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

NEANT

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

NEANT