

5 ENCRE A BASE DE NANOPARTICULES D'ARGENT

La présente invention a pour objet des formulations d'encre à base de nanoparticules d'argent. En particulier, la présente invention concerne des formulations d'encre à base de nanoparticules d'argent, les dites encres étant stables et à conductivité améliorée.

10 Plus particulièrement, la présente invention se rapporte au domaine des encres à base de nanoparticules conductrices adaptées pour la sérigraphie.

Les encres à base de nanoparticules conductrices selon la présente invention peuvent être imprimées sur tous types de supports. On citera à titre d'exemple les supports suivants : polymères et dérivés de polymères, matériaux composites, matériaux
15 organiques, matériaux inorganiques.

Les encres à base de nanoparticules conductrices selon la présente invention présentent de nombreux avantages parmi lesquels nous citerons à titre d'exemples non limitatifs :

- une stabilité dans le temps supérieure aux encres actuelles ;
- 20 - une non-toxicité des solvants et des nanoparticules ;
- une conservation des propriétés intrinsèques des nanoparticules ; et, en particulier,
- une conductivité améliorée pour des températures de recuit généralement comprises entre 200°C et 300°C.

La présente invention se rapporte également à une méthode de préparation
25 améliorée des dites encres ; enfin, la présente invention se rapporte aussi à l'utilisation des dites encres dans le domaine de la sérigraphie.

A la vue de la littérature de ces dernières années, les nanocristaux colloïdaux conducteurs ont reçu beaucoup d'attention grâce à leurs nouvelles propriétés optoélectroniques, photovoltaïques et catalytiques. Cela les rend particulièrement
30 intéressants pour de futures applications dans le domaine de la nanoélectronique, des cellules solaires, des capteurs et du biomédical.

Le développement de nanoparticules conductrices permet de recourir à de nouvelles mises en œuvre et d'entrevoir une multitude de nouvelles applications. Les nanoparticules possèdent un rapport surface / volume très important et la substitution de
35 leur surface par des tensioactifs entraîne le changement de certaines propriétés, notamment optiques, et la possibilité de les disperser.

5 Leurs faibles dimensions peuvent amener dans certains cas des effets de confinement quantique. Le terme de nanoparticules est employé lorsqu'au moins une des dimensions de la particule est inférieure à 100 nm. Les nanoparticules peuvent être des billes (de 1 à 100 nm), des bâtonnets ($L < 200$ à 300 nm), des fils (quelques centaines de nanomètres voire quelques microns), des disques, des étoiles, des pyramides, des
10 tétrapodes, des cubes ou des cristaux lorsqu'ils n'ont pas de forme prédéfinie.

Plusieurs procédés ont été élaborés afin de synthétiser des nanoparticules conductrices. Parmi eux, on peut citer de façon non exhaustive :

- les procédés physiques :

- 15 ▪ la déposition de vapeur chimique (aussi connue sous la dénomination « Chemical Vapor Deposition - CVD ») lorsqu'un substrat est exposé à des précurseurs chimiques volatilisés qui réagissent ou se décomposent sur sa surface. Ce procédé conduit généralement à la formation de nanoparticules dont la morphologie dépend des conditions utilisées ;
- 20 ▪ l'évaporation thermique ;
- l'épitaxie par jets moléculaires (aussi connue sous la dénomination « Molecular Beam Epitaxy ») lorsque des atomes qui vont constituer les nanoparticules sont bombardés à grande vitesse sur le substrat (où ils vont se fixer), sous la forme d'un flux gazeux ;

- les procédés chimiques ou physico-chimiques :

- 25 ▪ la microémulsion ;
- l'impulsion laser en solution, lorsqu'une solution contenant un précurseur est irradiée par faisceau laser. Les nanoparticules se forment dans la solution le long du faisceau lumineux ;
- La synthèse par irradiation aux microondes ;
- 30 ▪ La synthèse orientée assistée par des surfactants ;
- La synthèse sous ultrasons ;
- La synthèse électrochimique ;
- La synthèse organométallique ;
- La synthèse en milieu alcoolique.

35 Les synthèses physiques consomment plus de matières premières avec des pertes significatives. Elles nécessitent généralement du temps et des températures élevées ce qui

5 les rendent peu attractives pour le passage à une production à l'échelle industrielle. Cela les rend non adaptées à certains substrats, par exemple les substrats souples. De plus, les synthèses s'effectuent directement sur les substrats dans des bûts aux dimensions réduites. Ces modes de productions se révèlent relativement rigides et ne permettent pas de produire sur des substrats de grandes dimensions.

10 Les synthèses chimiques quant à elles possèdent de nombreux avantages. Le premier est de travailler en solution, les nanoparticules conductrices obtenues ainsi sont déjà dispersées dans un solvant ce qui en facilite le stockage et l'utilisation. Dans la plupart des cas, les nanoparticules ne sont pas fixées à un substrat en fin de synthèse ce qui amène plus de latitude dans leur utilisation. Cela ouvre la voie à l'emploi de substrats de
15 différentes taille et de différentes natures. Ces méthodes permettent aussi un meilleur contrôle des matières premières mises en jeu et limitent des pertes. Un bon ajustement des paramètres de synthèse conduit à un bon contrôle de la synthèse et la cinétique de croissance des nanoparticules conductrices. Ceci permet de garantir une bonne reproductibilité entre les lots ainsi qu'un bon contrôle de la morphologie finale des
20 nanoparticules. La capacité à produire rapidement et en grand quantité des nanoparticules par voie chimique tout en garantissant une certainement flexibilité au produit permet d'envisager une production à l'échelle industrielle. L'obtention des nanoparticules conductrices dispersées ouvre de nombreuses perspectives concernant leur customisation. Il est ainsi possible d'ajuster la nature des stabilisants présents à la surface des
25 nanoparticules selon l'application visée. En effet, il existe différentes méthodes de dépôt en voie humide. Dans chaque cas, une attention particulière doit être portée aux propriétés physiques de l'encre telle que la tension de surface ou la viscosité. Les adjuvants employés lors de la formulation de l'encre à base de nanoparticules vont permettre de coller aux exigences de la méthode de dépôt. Mais les ligands de surface vont également
30 impacter ces paramètres et leur choix s'avèrent décisif. Il est donc important d'avoir une vue d'ensemble de l'encre pour combiner tous les acteurs – nanoparticules, solvant, ligands et adjuvants- et obtenir un produit compatible avec les applications visées.

La présente invention a pour objectif de palier à un ou plusieurs inconvénients de l'art antérieur en fournissant une encre adaptée à la sérigraphie et comprenant de préférence
35 une dispersion de nanoparticules d'argent stable et à forte concentration.

La présente invention concerne donc une encre dont la composition comprend au moins

- 5 1. un composé « a » consistant en des nanoparticules d'argent,
2. un composé « e » consistant en un solvant, et
3. au moins un composé « f » et/ou « g » sélectionné parmi
a. un composé « f » consistant en un agent modificateur de rhéologie de type
urée dont la teneur est comprise entre 0,1 et 2 % en poids, et
10 b. un composé « g » consistant en un agent modificateur de rhéologie de type
cellulosique,
4. un composé « c » optionnel consistant en un agent dispersant,
5. un composé « d » optionnel consistant en un agent dispersant différent du
composé « c »,
15 6. un composé optionnel « b » consistant en un solvant cyclooctane et/ou un solvant
de type ester méthylique d'acides gras et/ou un solvant terpénique, et/ou un
mélange de deux ou plusieurs des dits solvants, et
7. un solvant « X » optionnel additionnel de préférence sélectionné parmi les alcanes
et/ou leurs mélanges,
20 caractérisé en ce que les composés « a », « b », « c », « d », « e », « f », « g » et « X »
constituent au moins 75% en poids de la composition d'encre.

La viscosité de l'encre selon la présente invention est généralement comprise entre 10 et 10 000 mPa.s, de préférence comprise entre 100 et 1 000 mPa.s, par exemple entre 100 et 800 mPa.s, par exemple entre 150 et 800 mPa.s.

- 25 La Demanderesse a découvert que la composition d'encre à base de nanoparticules d'argent selon la présente invention avec la combinaison des composés « e » et [« f » et/ou « g »] permettait l'obtention d'une encre aux propriétés améliorées, en particulier une stabilité améliorée ainsi qu'une conductivité améliorée dans une gamme de viscosités particulièrement adaptées pour des utilisations dans les domaines de la sérigraphie.

- 30 Le composé « a » selon la présente invention consiste donc en des nanoparticules d'argent.

- Selon une variante de réalisation de la présente invention, les objectifs de la présente invention sont particulièrement bien atteints lorsque le composé « a » est constitué de nanoparticules d'argent dont les dimensions sont comprises entre 1 et 50 nm, de préférence entre 2 et 20 nm. La taille des nanoparticules est définie comme étant le
35 diamètre moyen des particules contenant de l'argent, à l'exclusion des stabilisants, tel que déterminé par exemple par microscopie électronique par transmission.

5 Selon une variante de réalisation de la présente invention, les nanoparticules d'argent sont de forme sphéroïdale et/ou sphérique. Pour la présente invention et les revendications qui suivent, le terme « de forme sphéroïdale » signifie que la forme ressemble à celle d'une sphère mais elle n'est pas parfaitement ronde (« quai-sphérique »), par exemple une forme ellipsoïdale. La forme des nanoparticules est
10 généralement identifiée au moyen de photographies prises par microscope. Ainsi, selon cette variante de réalisation de la présente invention, les nanoparticules ont des diamètres compris entre 1 et 50 nm, de préférence entre 2 et 20 nm.

Selon un mode d'exécution particulier de la présente invention, les nanoparticules d'argent ont été préalablement synthétisées par synthèse chimique. Toute synthèse
15 chimique peut être préférentiellement utilisée dans le cadre de la présente invention. Dans un mode d'exécution préféré selon la présente invention les nanoparticules d'argent sont obtenues par une synthèse chimique qui utilise comme précurseur d'argent un sel d'argent organique ou inorganique. A titre d'exemple non limitatif, on citera l'acétate d'argent, le nitrate d'argent, le carbonate d'argent, le phosphate d'argent, le trifluorate d'argent, le
20 chlorure d'argent, le perchlorate d'argent, seuls ou en mélange. Selon une variante préférée de la présente invention, le précurseur est de l'acétate d'argent.

Selon un mode d'exécution préféré de la présente invention, les nanoparticules d'argent sont donc synthétisées par synthèse chimique, par réduction du précurseur d'argent au moyen d'un agent réducteur en présence d'un agent dispersant, dénommé ci-
25 après le composé « c » ; cette réduction peut s'effectuer en absence ou en présence d'un solvant (dénommé aussi par la suite le « solvant de synthèse »). Lorsque la synthèse est effectuée en absence de solvant, l'agent dispersant agit généralement à la fois en tant qu'agent dispersant et en tant que solvant du précurseur d'argent; un exemple particulier de synthèse de nanoparticules en milieu sans solvant et de préparation de la dispersion
30 selon la présente invention est décrit à titre illustratif ci-après.

Préparation de la dispersion des nanoparticules dans le solvant « b » : dans un réacteur contenant de l'acétate d'argent, l'agent dispersant de synthèse (composé « c » ; par exemple la dodécylamine) est ajouté en excès et le mélange est agité moins de 30 minutes à 65°C. L'agent réducteur hydrazine est ensuite ajouté rapidement au mélange et
35 l'ensemble est laissé sous agitation environ 60 minutes. Le mélange est traité par l'ajout de méthanol (ou de tout autre solvant approprié, par exemple un autre alcool monohydrique ayant de 2 à 3 atomes de carbone, par exemple de l'éthanol) et le

5 surnageant est éliminé au cours de plusieurs lavages successifs (les nanoparticules d'argent ainsi formées restent donc à l'état de dispersion et au contact de liquide). Le solvant cyclooctane (composé « b ») est ajouté et le méthanol résiduel est évaporé. Le composé « d » (un agent dispersant différent du composé « b » utilisé ; par exemple une octylamine) est ensuite ajouté et le mélange est agité pendant 15 minutes à température
10 ambiante. Les dispersions de nanoparticules d'argent ainsi obtenues sont utilisées directement pour la formulation des encres conductrices.

Le solvant de synthèse est de préférence un solvant organique choisi parmi la liste suivante d'hydrocarbures:

- les alcanes ayant de 5 à 20 atomes de carbone dont on citera à titre illustratif les Pentane
15 (C₅H₁₂), Hexane (C₆H₁₄), Heptane (C₇H₁₆), Octane (C₈H₁₈), Nonane (C₉H₂₀), Décane (C₁₀H₂₂), Undécane (C₁₁H₂₄), Dodécane (C₁₂H₂₆), Tridécane (C₁₃H₂₈), Tétradécane (C₁₄H₃₀), Pentadécane (C₁₅H₃₂), Cétane (C₁₆H₃₄), Heptadécane (C₁₇H₃₆), Octadécane (C₁₈H₃₈), Nonadécane (C₁₉H₄₀), Eicosane (C₂₀H₄₂), cyclopentane (C₅H₁₀), cyclohexane (C₆H₁₂), méthylcyclohexane (C₇H₁₄),
20 cycloheptane (C₇H₁₄), cyclooctane (C₈H₁₆) (de préférence lorsqu'il n'est pas utilisé comme composé « b »), cyclononane (C₉H₁₈), cyclodécane (C₁₀H₂₀) ;
- les hydrocarbures aromatiques ayant de 7 à 18 atomes de carbone dont on citera à titre illustratif les toluène, xylène, éthylbenzène, éthyltoluène ;
- et leurs mélanges.

25 Selon un mode d'exécution préféré de la présente invention, au moins un agent dispersant (le composé « c ») est également présent en addition du précurseur d'argent - et du solvant de synthèse (lorsque ce dernier est utilisé). Cet agent dispersant, que nous appellerons agent dispersant de synthèse correspond donc au composé « c » défini ci-dessous et est de préférence choisi parmi la liste des agents dispersants décrits ci-après
30 dans la présente description.

Selon un mode d'exécution préféré de la présente invention, les nanoparticules d'argent sont donc synthétisées par synthèse chimique, par réduction du précurseur d'argent au moyen d'un agent réducteur en présence de l'agent dispersant de synthèse (le composé « c »), le tout s'effectuant de préférence dans le solvant de synthèse. Cette
35 synthèse s'effectue de préférence dans des conditions de pression et de température non contraignantes telles que définies ci-après dans la présente description.

5 L'agent réducteur pourra être sélectionné parmi une large gamme de composés permettant la réduction du précurseur d'argent. On citera à titre illustratif les composés suivants : l'hydrogène ; les hydrures, parmi lesquels nous citerons à titre d'exemple les NaBH₄, LiBH₄, KBH₄, et le borohydure de tétrabutylammonium ; les hydrazines, parmi lesquels nous citerons à titre d'exemple les hydrazine (H₂N-NH₂), hydrazine substituée
10 (méthylhydrazine, phénylhydrazine, diméthylhydrazine, diphenylhydrazine, etc...), sel d'hydrazine (substituée), etc... ; les amines, parmi lesquels nous citerons à titre d'exemple les triméthylamine, triéthylamine, etc... ; et leurs mélanges.

En général, après l'étape de réduction, les nanoparticules sont ensuite soumises à une étape de lavage/purification qui permet d'éliminer tout ce qui n'est pas chimiquement
15 ou physiquement lié aux nanoparticules.

Selon un mode d'exécution particulier de la présente invention, une phase liquide est toujours présente, à la fois lors de l'étape de réduction du précurseur d'argent ainsi que lors de toutes les étapes (par exemple les étapes de lavage et purification susmentionnées) qui précèdent l'ajout du composé « b ». En d'autres termes, une
20 caractéristique préférée selon la présente invention consiste en ce que les nanoparticules d'argent ne soient jamais isolées et séchées ; elles restent donc de préférence toujours en contact avec une phase liquide (par exemple un solvant) dans laquelle elles sont dispersées. Comme démontré plus avant dans la description, cette caractéristique permet d'améliorer considérablement certaines propriétés (monodispersion, homogénéité,
25 stabilité et recuit à plus basse température) des nanoparticules d'argent. Cette approche permet de supprimer l'étape d'isolation des nanoparticules ce qui a un impact positif en termes de coûts de production et d'hygiène et sécurité des personnes.

Selon une variante de réalisation de la présente invention, avant son utilisation dans la formulation de l'encre, le composé « a » est avantageusement dispersé dans un
30 solvant de dispersion (composé « b » défini ci-dessous). Lorsque le solvant de dispersion est utilisé, le solvant de synthèse des nanoparticules cité ci-dessus est de préférence différent du dit solvant de dispersion. Le composé « b » selon la présente invention consiste de préférence en un solvant cyclooctane et/ou un solvant de type ester méthylique d'acides gras et/ou un solvant terpénique (de préférence sélectionné parmi les
35 hydrocarbures et leurs dérivés aldéhydes, cétones et/ou acides terpéniques), et/ou un mélange de deux ou plusieurs des dits solvants.

5 Le solvant de type ester méthylique d'acides gras est de préférence à chaîne hydrocarbonée courte ; par exemple une chaîne comprenant entre 4 et 8 atomes de carbone. On citera à titre d'exemples les butanoate de méthyle, hexanoate de méthyle, et/ou octanoate de méthyle.

10 Le solvant terpénique est de préférence de type monoterpène. On citera à titre d'exemples les hydrocarbures ainsi que leurs dérivés (aldéhydes, cétones et acides) terpéniques, de préférence les hydrocarbures terpéniques. On citera aussi à titre d'exemples les limonène, menthol, menthone, camphre, nérol, myrcène, myrcénol, alpha-pinène, bêta-pinène, terpinéol, isobornéol, citronellol, linalol, et/ou géraniol. Selon un mode d'exécution particulier de la présente invention, les encres ne comprennent pas
15 d'alcool de monoterpène.

 Selon une variante de réalisation de la présente invention, un deuxième agent dispersant (appelé composé « d » ci-après) est également utilisé en complément des nanoparticules d'argent avant formulation de l'encre; de préférence, l'addition du deuxième agent dispersant (composé « d ») a lieu après la synthèse des nanoparticules,
20 par exemple lors de l'étape de dispersion mentionnée ci-dessus. Les composés « c » (agent dispersant de synthèse) et « d » (agent dispersant de dispersion) selon la présente invention consistent donc en des agents dispersants caractérisés en ce que l'agent dispersant « d » est différent de l'agent « c » utilisé. Cette différence s'affiche par une chimie différente ; nous citerons à titre illustratif une longueur de chaîne carbonée
25 différente (par exemple une différence d'au moins deux atomes de carbone dans la chaîne), et/ou un composé à chaîne carbonée linéaire et l'autre pas, et/ou un composé à chaîne carbonée cyclique et l'autre pas et/ou un composé à chaîne carbonée aromatique et l'autre pas. Selon un mode d'exécution préféré de la présente invention, le composé « c » possède une masse moléculaire et/ou une longueur de chaîne carbonée au moins 20%
30 supérieure à celle du composé « d », par exemple au moins 40% supérieure.

 Ces agents dispersants peuvent avantageusement être sélectionnés parmi les familles des agents dispersants organiques qui comprennent au moins un atome de carbone. Ces agents dispersants organiques peuvent aussi comprendre un ou plusieurs hétéroatomes non métalliques tels qu'un composé halogéné, l'azote, l'oxygène, le soufre,
35 le silicium.

5 On citera à titre illustratif les thiols et leurs dérivés, les amines et leurs dérivés (par exemple les amino alcools et les éthers d'amino alcools), les acides carboxyliques et leurs dérivés carboxylates, les polyéthylène glycols, et/ou leurs mélanges.

 Dans une variante de réalisation préférée de la présente invention, les agents dispersants organiques « c » et « d » seront sélectionnés dans le groupe constitué par les amines telles que par exemple la propylamine, la butylamine, la pentylamine, l'hexylamine, l'heptylamine, l'octylamine, la nonylamine, la décylamine, l'undécylamine, la dodécylamine, la tridécylamine, la tétradécylamine, l'hexadécylamine, le diaminopentane, le diaminohexane, le diaminoheptane, le diaminooctane, le diaminononane, le diaminodécane, la dipropylamine, la dibutylamine, la dipentylamine, la dihexylamine, la diheptylamine, la dioctylamine, la dinonylamine, la didécylamine, la méthylpropylamine, l'éthylpropylamine, la propylbutylamine, l'éthylbutylamine, l'éthylpentylamine, la propylpentylamine, la butylpentylamine, la tributylamine, la trihexylamine, ou leurs mélanges.

 Selon un mode d'exécution préféré de la présente invention, les composés « b » et « d » sont rajoutés aux nanoparticules d'argent déjà synthétisées en présence du composé « c ».

 Ce rajout se passe généralement après les étapes de lavage/purification des nanoparticules comme décrit dans la présente description.

 Un exemple particulier de synthèse de nanoparticules et de préparation de la dispersion correspondante selon un mode d'exécution préféré de la présente invention est décrit à titre illustratif ci-après :

Préparation de la dispersion des nanoparticules dans le solvant « b » :

 Dans un réacteur contenant de l'acétate d'argent dans le toluène, l'agent dispersant de synthèse (composé « c » ; par exemple la dodécylamine) est ajoutée et le mélange est agité moins de 30 minutes à 65°C. L'agent réducteur hydrazine est ensuite ajouté rapidement au mélange et l'ensemble est laissé sous agitation environ 60 minutes. Le mélange est traité par l'ajout de méthanol (ou de tout autre solvant approprié, par exemple un autre alcool monohydrique ayant de 2 à 3 atomes de carbone, par exemple de l'éthanol) et le surnageant est éliminé au cours de trois lavages successifs (les nanoparticules d'argent ainsi formées restent donc à l'état de dispersion et au contact de liquide, en l'occurrence au contact de méthanol). Le solvant cyclooctane (composé « b ») est ajouté et le méthanol résiduel est évaporé. Le composé « d » (un agent dispersant

5 différent du composé « b » utilisé – par exemple une octylamine) est ensuite ajouté et le mélange est agité pendant 15 minutes à température ambiante. Les nanoparticules d'argent ainsi obtenues en dispersion sont utilisées directement pour la formulation des encres conductrices.

10 Ainsi, les nanoparticules qui sont utilisées selon la présente invention sont caractérisées par des valeurs de D50 qui sont préférentiellement comprises entre 2 et 12 nm.

Pour les nanoparticules synthétisées en présence de solvant la gamme préférée de D50 sera entre 2 et 8 nm ; pour les nanoparticules synthétisées en absence de solvant la gamme préférée de D50 sera entre 5 et 12 nm.

15 La dispersion ainsi obtenue pourra être utilisée directement ou bien diluée afin d'obtenir les propriétés souhaitées avant d'être incorporée dans l'encre. Toutefois, et ceci représente un avantage considérable des dispersions selon la présente invention, les dites dispersions sont caractérisées par une stabilité supérieure (avant dilution) comme démontrée dans les exemples.

20 Selon une variante de réalisation de la présente invention, les encres comprennent en plus du composé nanoparticules d'argent « a », au moins un composé agent dispersant « c » et au moins un composé agent dispersant « d » différent du composé « c », ainsi qu'un composé solvant de dispersion optionnel « b ». Ainsi, selon un mode d'exécution préféré de la présente invention, les nanoparticules utilisées dans la formulation de l'encre
25 se trouvent sous la forme d'une dispersion comprenant

- un composé « a » dans une teneur supérieure à 30 % en poids, de préférence supérieure à 35 % en poids, par exemple supérieure à 40 % en poids,
- un composé « b » optionnel dans une teneur inférieure ou égale à 65 % en poids,
30 de préférence comprise entre 20 et 65 % en poids, de préférence entre 40 et 60 % en poids,
- un composé « c » dans une teneur comprise entre 3 et 15 % en poids, de préférence entre 3 et 10 % en poids, et
- un composé « d » dans une teneur comprise entre 0,1 et 15 % en poids, de
35 préférence entre 0,4 et 5 % en poids.

Le composé « e » présent dans l'encre selon la présente invention consiste donc en un solvant. Selon la variante de réalisation selon la présente invention qui utilise un solvant

- 5 de dispersion (composé « b » cyclooctane et/ou ester méthylique d'acides gras et/ou solvant terpénique), le composé « e » contient au moins un solvant différent du composé « b » utilisé.

Ce composé solvant « e » est de préférence caractérisé par un point d'ébullition inférieure à 260°C et, lorsqu'un solvant de dispersion est utilisé, une polarité plus élevée
10 que le dit solvant de dispersion. Il appartient de préférence à la catégorie des alcools et/ou des dérivés d'alcools (par exemple les éthers de glycol). On citera à titre d'exemples les alcools monohydriques (par exemple les isopropanol, butanol, pentanol, hexanol,...) et/ou les glycols (par exemple les éthylène glycol, propylène glycol, diéthylène glycol....), et/ou les éthers de glycols (par exemple les mono- ou di-éthers de glycols
15 parmi lesquels nous citerons à titre d'exemple les éthylène glycol propyl éther, éthylène glycol butyle éther, éthylène glycol phényl éther, di éthylène glycol méthyl éther, di éthylène glycol éthyle éther, di éthylène glycol propyl éther, di éthylène glycol butyle éther, propylène glycol méthyle éther, propylène glycol butyle éther, propylène glycol propyl éther, éthylène glycol di-méthyl éther, éthylène glycol di-éthyle éther, éthylène
20 glycol di-butyle éther, glymes, éther di éthylique de di éthylène-glycol, éther di éthylique de di butylène-glycol, diglymes, éthyle diglyme, butyle diglyme), et/ou les acétates d'éther de glycols (par exemple, les acétate de 2-Butoxyéthyle, di éthylène glycol monoethyl éther acétate, di éthylène glycol butylether acétate, propylène glycol méthyle éther acétate), et/ou un mélange de deux ou plusieurs des dits solvants précités.

- 25 Le composé « f » selon la présente invention consiste donc en un agent modificateur de rhéologie sélectionné parmi les agents modificateurs de rhéologie de type urée. Il est de préférence sélectionné parmi les urées modifiées, de préférence les polyurées, et/ou leurs mélanges.

Le composé « g » selon la présente invention consiste donc en un agent modificateur
30 de rhéologie sélectionné parmi les agents modificateur de rhéologie de type cellulosique. On citera à titre d'exemple les alkyle-cellulose, de préférence l'éthylcellulose, les nitro-celluloses et/ou leurs mélanges.

Selon un mode d'exécution particulier de la présente invention, les compositions d'encres peuvent également comprendre un solvant additionnel, que nous appellerons
35 solvant « X » et qui pourra être avantageusement sélectionné parmi un ou plusieurs des solvants de synthèse des nanoparticules et/ou des solvants « b » de dispersion précités et/ou un mélange de deux ou plusieurs des dits solvants. Selon une variante de réalisation

5 de la présente invention, le dit solvant « X » comprendra (ou sera avantageusement sélectionné) parmi les alcanes et/ou leurs mélanges.

Un exemple particulier de préparation de l'encre selon la présente invention est décrit à titre illustratif ci-après :

10 Dans un réacteur on prépare un mélange de solvant « e » et de composé « g » (par exemple éther(s) de glycol et nitrocellulose) ; on y ajoute respectivement et dans l'ordre le solvant « X » optionnel (par exemple du cyclooctane et/ou un mélange d'alcane), le composé « f » optionnel (agent modificateur de rhéologie de type urée), et le composé « a » (de préférence sous la forme d'une dispersion de nanoparticules d'argent).

15 Selon un mode d'exécution particulier de la présente invention, les encres formulées selon la présente invention contiennent une teneur inférieure à 60% en poids de nanoparticules (composé « a »), de préférence entre 5 et 45%, et plus particulièrement entre 10 et 40% en poids.

Selon un mode d'exécution de la présente invention, l'encre d'argent comprend

- un composé « a » dans une teneur inférieure à 60 % en poids,
- 20 • un composé « e » dans une teneur comprise entre 1 et 60 % en poids, de préférence entre 20 et 55 % en poids, et
- un composé « f » et/ou « g » dans une teneur inférieure à 20 % en poids, de préférence entre 0,1 et 15 % en poids, et
- 25 • un composé « X » optionnel dans une teneur inférieure à 40 % en poids, de préférence entre 0,1 et 30 % en poids.

Selon une variante de réalisation de la présente invention, lorsque le composé « a » est compris dans une dispersion conforme à la présente invention (avec les composés « a », optionnel « b », « c » et « d » cités ci-dessus), l'encre d'argent comprend

- une dispersion conforme à la présente invention (avec les composés « a », « b » 30 optionnel, « c » et « d »), dans une teneur inférieure à 60 % en poids, et de préférence supérieure à 5 % en poids, de préférence supérieure à 10 % en poids, par exemple supérieure à 20 % en poids et même supérieure à 40 % en poids,
- un composé « e » dans une teneur comprise entre 1 et 60 % en poids, de préférence entre 20 et 55 % en poids, et
- 35 • un composé « f » et/ou « g » dans une teneur inférieure à 20 % en poids, de préférence entre 0,1 et 15 % en poids, et

- 5 • un composé « X » optionnel dans une teneur inférieure à 40 % en poids, de préférence entre 0,1 et 30 % en poids, par exemple supérieure à 10% en poids.

Selon un mode d'exécution de la présente invention, lorsque le composé « f » est présent dans la formulation d'encre, sa teneur est comprise entre 0,1 et 2 % en poids.

- 10 Selon un mode d'exécution de la présente invention, lorsque le composé « g » est présent dans la formulation d'encre, sa teneur est de préférence comprise entre 3 et 10 % en poids.

- 15 Selon un mode d'exécution de la présente invention, l'encre peut également intégrer dans sa composition d'autres composés parmi lesquels nous citerons à titre d'exemple des additifs (par exemple, un additif de la famille des silanes) dont l'objectif est d'améliorer la tenue à différents type de stress mécanique, par exemple l'adhérence sur de nombreux substrats ; on pourra citer à titre d'illustration les substrats suivants : polyimide, polycarbonate, polyethertetphtalate (PET), polyéthylène naphthalate (PEN), polyaryléthercétone, polyester, polyester thermostabilisé, verre, verre ITO, verre AZO, verre SiN.

- 20 Toutefois, les composés « a », « b », « c », « d », « e », « f », « g » et « X » (dans les gammes de proportions indiquées ci-dessus) constitueront de préférence au moins 75% en poids, par exemple au moins 90% en poids, au moins 95% en poids, au moins 99% en poids, ou même 100% en poids de l'encre finale.

- 25 Selon un mode d'exécution de la présente invention, l'encre n'intègre pas d'alcool ayant de 10 à 18 atomes de carbone.

- 30 Selon un mode d'exécution de la présente invention, l'encre n'intègre pas d'eau dans sa composition. Toutefois, comme les composants de l'encre peuvent tolérer des traces d'eau en fonction de leur degré de pureté, il va de soi que la somme de ces traces d'eau correspondantes seront acceptables dans les encres selon la présente invention. Ainsi, la teneur en eau dans l'encre finale dépend en général essentiellement de la teneur en eau des solvants utilisés pour sa préparation ; l'alcool monohydrique (le méthanol de lavage de la dispersion dans notre exemple de réalisation ci-dessus) aura à ce titre l'impact le plus important – par comparaison avec les autres solvants utilisés lors de la préparation de l'encre – sur la teneur finale en eau de l'encre. Selon un mode d'exécution particulier de
35 la présente invention, les encres comprennent des concentrations en eau inférieures à 2 % en poids, de préférence inférieures à 1% en poids, par exemple inférieures à 0,5% en poids, ou même inférieures à 0,2% en poids.

5 Selon un mode d'exécution préféré de la présente invention, à l'exception des traces d'eau éventuellement présentes dans les composés de formulation/préparation de l'encre, de l'eau n'est pas ajoutée lors de la formulation des encres.

Selon une variante de réalisation de la présente invention, la préparation de la dispersion de nanoparticules selon la présente invention est caractérisée par les étapes
10 suivantes :

- a. synthèse des nanoparticules d'argent en présence de l'agent dispersant (composé « c ») par réduction au moyen d'un agent réducteur d'un précurseur d'argent ;
- b. lavage/purification des nanoparticules obtenues à l'étape « a » ,
- c. addition du composé « b » et du composé « d » .

15 Selon une variante de réalisation préférée de la présente invention, une phase liquide est toujours présente lors de toutes ces étapes de préparation. En d'autres termes, une caractéristique préférée selon la présente invention consiste en ce que les nanoparticules d'argent ne soient jamais isolées et séchées ; elles restent donc de préférence toujours en contact avec une phase liquide (par exemple un solvant) dans laquelle elles sont
20 dispersées.

Selon une variante de réalisation préférée de la présente invention, lors de l'étape « a », l'addition de l'agent réducteur s'effectue dans tout récipient adapté (par exemple un réacteur) avec la caractéristique qu'elle s'effectue sous-niveau, par exemple à l'aide d'un plongeur directement introduit dans le milieu réactionnel.

25 Un avantage additionnel de la dispersion selon la présente invention réside dans le fait que sa préparation peut être effectuée à des conditions de pression et/ou de température non contraignantes, par exemple à des conditions de pression et/ou de température proches aux conditions normales ou ambiantes. Il est préférable de rester à moins de 40% des conditions normales ou ambiantes de pression et, en ce qui concerne la température,
30 cette dernière est généralement inférieure à 80°C, de préférence inférieure à 70°C. Par exemple, la Demanderesse a constaté qu'il était préférable de maintenir les conditions de pression durant la préparation de la dispersion à des valeurs oscillant au maximum de 30%, de préférence de 15% autour des valeurs des conditions de pression normales ou ambiantes, de préférence proche de la pression atmosphérique. Un contrôle de ces
35 conditions de pression et/ou de température peut donc être avantageusement inclus dans le dispositif de préparation de la dispersion de manière à remplir ces conditions. Cet

- 5 avantage lié à une préparation de la dispersion dans des conditions non contraignantes se traduit bien évidemment également par une utilisation facilitée des dites dispersions.

Selon une variante de réalisation de la présente invention, la préparation de l'encre à base de nanoparticules selon la présente invention est caractérisée par les étapes consécutives suivantes :

- 10 a. introduction du composé « e » dans un récipient,
b. addition du composé « g »,
c. addition du solvant X si présent,
d. addition du composé « f » si présent,
e. addition du composé « a » et/ou de la dispersion selon la présente invention.

- 15 L'encre ainsi obtenue pourra être utilisée directement ou bien diluée afin d'obtenir les propriétés souhaitées.

Un avantage additionnel de l'encre selon la présente invention réside dans le fait que sa préparation peut être effectuée à des conditions de pression et/ou de température non contraignantes, par exemple à des conditions de pression et/ou de température proches ou
20 identiques aux conditions normales ou ambiantes. Il est préférable de rester à moins de 40% des conditions normales ou ambiantes de pression et/ou de température. Par exemple, la Demanderesse a constaté qu'il était préférable de maintenir les conditions de pression et/ou de température durant la préparation de l'encre à des valeurs oscillant au maximum de 30%, de préférence de 15% autour des valeurs des conditions normales ou
25 ambiantes. Un contrôle de ces conditions de pression et/ou de température peut donc être avantageusement inclus dans le dispositif de préparation de l'encre de manière à remplir ces conditions. Cet avantage lié à une préparation de l'encre dans des conditions non contraignantes se traduit bien évidemment également par une utilisation facilitée des dites encres.

- 30 Selon un mode d'exécution de la présente invention, l'encre peut avantageusement être utilisée en sérigraphie.

Il est donc évident pour l'homme de l'art que la présente invention permet des modes de réalisation sous de nombreuses autres formes spécifiques sans pour autant s'éloigner du domaine d'application de l'invention tel que revendiqué. Par conséquent, les présents
35 modes de réalisation doivent être considérés à titre d'illustration mais peuvent être modifiés dans le domaine défini par la portée des revendications jointes.

5 La présente invention et ses avantages seront à présent illustrés au moyen des formulations reprises dans le tableau ci-dessous. La synthèse des dispersions (en présence de solvant de synthèse – du toluène) et les formulations d'encre ont été préparées conformément aux modes d'exécution préférés décrits ci-dessus dans la description. Les composés chimiques utilisés sont indiqués dans la deuxième colonne du tableau.

10 La résistance carrée de l'encre telle que mentionnée dans la présente invention pourra être mesurée selon toute méthode appropriée. A titre d'exemple correspondant aux mesures reprises dans le tableau, elle peut être avantageusement mesurée selon la méthode suivante :

Une encre déposée par spincoater sur un substrat (600 ou 1000 tour minute / 1 ou 3 min -
15 par exemple du verre), est soumise à un recuit à l'aide d'une plaque chauffante ou d'un four (250°C – 10min). Une analyse de la résistance carrée est réalisée dans les conditions suivantes :

Référence de l'appareil : S302 Resistivity Stand

Référence tête 4 pointes : SP4-40045TFY

20 Référence source de courant : Agilent U8001A

Référence multimètre : Agilent U3400

Température de mesure : température ambiante

Coefficient conversion tension/résistance : 4.5324

• Exemple 1(formulation 1 du tableau ci-dessous) : 230 mohms/sq pour une épaisseur de
25 1.3 μm sur polyimide ou verre – 250°C/10 min.

Selon une variante de réalisation de la présente invention, la Demanderesse a découvert que les valeurs de résistance carrée (mesurée comme décrit ci-dessus) des encres obtenues conformément à la présente invention étaient de préférence inférieures à 300 mohms/sq pour des épaisseurs supérieures ou égales à 1 μm (température de recuit de
30 250°C); et en particulier pour des encres présentant une gamme de viscosités convenant au domaine de la sérigraphie. Cette propriété particulière de résistance carrée confère aux encres de la présente invention une conductivité améliorée pour des températures de recuit inférieures généralement comprises entre 200°C et 300°C (comme démontré dans l'exemple et la mesure).

35 La teneur en nanoparticules d'argent telle que mentionnée dans la présente invention pourra être mesurée selon toute mesure appropriée. A titre d'exemple

5 correspondant aux mesures reprises dans le tableau, elle peut être avantageusement mesurée selon la méthode suivante :

Analyse thermogravimétrique

Appareil : TGA Q50 de TA Instrument

Creuset : Alumine

10 Méthode : rampe

Plage de mesure : de température ambiante à 600°C

Montée en température : 10°C/min

La distribution des tailles des nanoparticules d'argent (dans la dispersion D50) telle que mentionnée dans la présente invention pourra être mesurée selon toute méthode
15 appropriée. A titre d'exemple, elle peut être avantageusement mesurée selon la méthode suivante : utilisation d'un appareil de type Nanosizer S de Malvern avec les caractéristiques suivantes :

Méthode de mesure DLS (Dynamic light scattering) :

- Type de cuve : verre optique
- 20 - Matériel : Ag
- Indice de réfraction des nanoparticules : 0.54
- Absorption : 0.001
- Dispersant : Cyclooctane
- Température : 20 °C
- 25 - Viscosité : 2.133
- Indice de réfraction dispersant : 1.458
- General Options : Mark-Houwink parameters
- Analysis Model : General purpose
- Equilibration : 120 s
- 30 - Nombre de mesure : 4

Les figures 1 et 2 sont représentatives d'exemple général de spectre DLS (Dynamic light scattering) obtenu lors de la synthèse des nanoparticules selon la présente invention respectivement avec solvant de synthèse (figure 1) et sans solvant de synthèse (figure 2). On peut y voir les spectres granulométriques en nombre de la taille (en nm) des
35 nanoparticules d'argent.

Figure 1 - D50 : 5,6 nm

5 Figure 2 - D50 : 8,0 nm

D50 est le diamètre pour lequel 50% des nanoparticules d'argent en nombre sont plus petits. Cette valeur est considérée comme représentative de la taille moyenne des grains.

10 La viscosité de l'encre telle que mentionnée dans la présente invention pourra être mesurée selon toute méthode appropriée. A titre d'exemple, elle peut être avantageusement mesurée selon la méthode suivante :

Appareil : Rhéomètre AR-G2 de TA Instrument

Temps de conditionnement : 1 minute pour les formulations 1, 2 et 3 et 30 minutes pour la formulation 4

15 Type de test : Rampe continue

Rampe : Vitesse de cisaillement (1/s)

De : 0.001 à 40 (1/s)

Durée : 5 minutes

Mode : linéaire

20 Mesure : toutes les 10 secondes

Température : 20°C

Méthode de retraitement de la courbe : Newtonien

Zone retraitée : toute la courbe

	Composant	Nom	Dispersion	F1	F2	F3	F4
Dispersion	"a"	Ag	45,05	20,00	20,00	40,00	20,00
	"b"	cyclooctane	49,84	22,13	22,13	13,68	22,13
	"c"	dodecylamine	4,50	2,00	2,00	4,00	2,00
	"d"	octylamine	0,61	0,27	0,27	0,54	0,27
	"X"	cyclooctane		0,60	0,60	0,00	34,60
	"X"	Isopar G		0,00	15,00	0,00	0,00
	"e"	Diéthylène glycol dibutyl ether		29,50	0,00	22,25	0,00
	"e"	Ethylène glycol Butyl Ether		15,00	30,00	9,25	0,00
	"f "	Polyurée - BYK410D		0,50	0,00	0,50	1,00
	"g "	Nitrocellulose		7,00	7,00	6,98	0,00
	"e"	1-butanol		0,00	0,00	0,00	20,00
	"e"	Isopropanol		3,00	3,00	2,80	0,00
	% tot		100	100	100	100	100
	Rcarrée (mΩ/sq)		50 (150°C)	230	250	60	60 (150°C)
	épaisseur (μm)		0,4	1,3	1,1	2,5	1,1
	Viscosité (cP)		4	150	100	300	220

Tableau

5

REVENDICATIONS

1. Composition d'encre à base de nanoparticules d'argent comprenant
 1. un composé « a » consistant en des nanoparticules d'argent,
 2. un composé « e » consistant en un solvant, et
 3. au moins un composé « f » et/ou « g » sélectionné parmi
 - 10 a. un composé « f » consistant en un agent modificateur de rhéologie de type urée dont la teneur est comprise entre 0,1 et 2 % en poids, et
 - b. un composé « g » consistant en un agent modificateur de rhéologie de type cellulosique.
 4. un composé « c » optionnel consistant en un agent dispersant,
 - 15 5. un composé « d » optionnel consistant en un agent dispersant différent du composé « c »,
 6. un composé optionnel « b » consistant en un solvant cyclooctane et/ou un solvant de type ester méthylique d'acides gras et/ou un solvant terpénique, et/ou un mélange de deux ou plusieurs des dits solvants, et
 - 20 7. un solvant « X » optionnel additionnel de préférence sélectionné parmi les alcanes et/ou leurs mélanges,caractérisé en ce que les composés « a », « b », « c », « d », « e », « f », « g » et « X » constituent au moins 75% en poids de la composition d'encre.
2. Composition d'encre selon la revendication précédente caractérisée en ce que la
25 viscosité de l'encre est comprise entre 100 et 1 000 mPa.s.
3. Composition d'encre selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le composé « e » est sélectionné parmi la famille des alcools et/ou des dérivés d'alcools.
4. Composition d'encre selon la revendication précédente caractérisée en ce que le
30 composé « e » est sélectionné parmi les éthers de glycols, par exemple les mono- ou di-éthers de glycols.
5. Composition d'encre selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend
 - un composé « a » dans une teneur inférieure à 60 % en poids,
 - 35 • un composé « e » dans une teneur comprise entre 1 et 60 % en poids, de préférence entre 20 et 55 % en poids, et

- 5 • un composé « f » dans une teneur inférieure à 20 % en poids, de préférence entre 0,1 et 15 % en poids, ou un composé « f » et un composé « g » dans une teneur inférieure à 20 % en poids, de préférence entre 0,1 et 15 % en poids, et
- un composé solvant « X » optionnel constitue d'alcane et/ou de mélanges d'alcane dans une teneur inférieure à 40 % en poids, de préférence entre 0,1 et 30
- 10 % en poids.
6. Composition d'encre selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend le composé « f » dans une teneur comprise entre 0,1 et 2 % en poids et le composé « g » dans une teneur comprise entre 3 et 10 % en poids.
7. Composition d'encre selon l'une quelconque des revendications précédentes
- 15 caractérisée en ce qu'elle comprend
1. un composé « c » consistant en un agent dispersant,
2. un composé « d » consistant en un agent dispersant différent du composé « c », et
3. un composé optionnel « b » consistant en un solvant cyclooctane et/ou un solvant de type ester méthylique d'acides gras et/ou un solvant terpénique, et/ou un
- 20 mélange de deux ou plusieurs des dits solvants.
8. Composition d'encre selon la revendication précédente caractérisée en ce que les composés « a », optionnel « b », « c » et « d » forment une dispersion de nanoparticules d'argent et que la composition d'encre comprend
- la dite dispersion dans une teneur inférieure à 60 % en poids, et de préférence
- 25 supérieure à 5 % en poids, de préférence supérieure à 10 % en poids, par exemple supérieure à 20 % en poids et même supérieure à 40 % en poids,
- un composé « e » dans une teneur comprise entre 1 et 60 % en poids, de préférence entre 20 et 55 % en poids, et
- un composé « f » dans une teneur inférieure à 20 % en poids, de préférence entre
- 30 0,1 et 15 % en poids, ou un composé « f » et un composé « g » dans une teneur inférieure à 20 % en poids, de préférence entre 0,1 et 15 % en poids, et
- un composé solvant « X » optionnel dans une teneur inférieure à 40 % en poids, de préférence entre 0,1 et 30 % en poids, par exemple supérieure à 10% en poids.
9. Composition d'encre selon l'une quelconque des revendications précédentes
- 35 caractérisée en ce que leur valeur de propriété de résistance carrée est inférieure à 300 mohms/sq pour des épaisseurs supérieures ou égales à 1 µm (température de recuit de 250°C).

- 5 10. Composition d'encre selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend une teneur en eau inférieure à 2 % en poids, de préférence inférieure à 1% en poids, par exemple inférieure à 0,5% en poids, ou même inférieure à 0,2% en poids.
11. Composition d'encre selon l'une quelconque des revendications précédentes
10 caractérisée en ce que les nanoparticules d'argent (composé « a ») ont des valeurs de D50 comprises entre 2 et 12 nm.
12. Utilisation d'une encre selon l'une quelconque des revendications précédentes en sérigraphie.