

Description

Titre de l'invention : Encre à base de nanoparticules d'argent

La présente invention a pour objet des formulations d'encre thermoformable et/ou
5 étirable à base de nanoparticules d'argent. En particulier, la présente invention concerne des formulations d'encre à base de nanoparticules d'argent, de polyuréthane et de microparticules métalliques d'argent, de cuivre et/ou de nickel, les dites encres étant stables, à conductivité améliorée, thermoformables et/ou étirables et permettant de former de manière avantageuse des pistes conductrices étirables et/ou déformables
10 adaptées aux objets connectés déformables, par exemple aux capteurs placés sur les textiles connectés aussi appelés textiles intelligents que l'on peut trouver dans de nombreux domaines d'application dont nous citerons à titre illustratif et non limitatif l'habillement, la santé, la cleantech, l'ameublement, les géotextiles, et l'agriculture.

Il existe un véritable besoin dans de nombreux domaines industriels en matière de
15 réalisation de pistes conductrices adaptées aux substrats déformables et/ou élastiques pour des applications aussi diverses et variées que le moulage par injection (notamment automobile), les textiles ou les objets connectés déformables, les capteurs et les bio capteurs (pansements, patchs cosmétiques, etc...), les antennes rfid et NFC, tous ces objets se retrouvant donc majoritairement sur des pièces ou corps en mouvement.

20 Les encres thermoformable et/ou étirable à base de nanoparticules conductrices selon la présente invention peuvent être imprimées sur tous types de substrats, ce qui permet de répondre aux exigences de nombreux domaines industriels grâce à la réalisation de pistes conductrices étirables et/ou déformables adaptées aux dits substrats. A titre illustratif, nous citerons les matières plastiques, thermoplastiques, les
25 composés silicones, les composés fluorés, de manière générale toute matière présentant une propriété élastique, les polyuréthanes, les PET, PEN, PC, les composites, les verres, époxy, carbones, silicium, etc...

Les pistes conductrices étirables et/ou déformables réalisées avec les encres à base de nanoparticules conductrices selon la présente invention ont une capacité à soutenir
30 une déformation unique ou répétée tout en conservant leur intégrité physique et leurs propriétés électroniques, notamment la conductivité. Ainsi, les encres revendiquées présentent de nombreux avantages parmi lesquels nous citerons à titre d'exemples non limitatifs :

- un meilleur recuit (homogénéité du dépôt) ;
- 35 - une absence de génération de bulles/mousses lors de l'impression ;
- un meilleur temps de résidence ;

- 2 -

- une stabilité dans le temps supérieure aux encres actuelles ;
 - 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
- 5 entre 150°C et 300°C ;
- le fait de pouvoir être imprimée au moyen de nombreux procédés d'impression dont nous citerons à titre illustratif la sérigraphie, la flexographie, le jet d'encre, le spray, le coating, l'enduction, la gravure, etc ; et/ou
 - une meilleure adhésion sur substrats plastiques (PET, PC) ainsi que sur les autres
- 10 couches que l'on trouve généralement dans un dispositif thermoformé : encre décorative, diélectrique, etc.

ENCRE

La présente invention permet de répondre aux nombreux objectifs précités grâce à une encre thermoformable et/ou étirable adaptée à la réalisation de pistes conductrices

15 étirables et/ou déformables, ladite encre comprenant :

1. des nanoparticules d'argent dans une teneur d'au moins 15 % en poids, de préférence d'au moins 20 % en poids de l'encre, et, de préférence, une teneur de moins de 45 % en poids, par exemple de moins de 40 % en poids de l'encre,
- 20 2. des microparticules métalliques d'argent, de cuivre et/ou de nickel dans une teneur d'au moins 15 % en poids, de préférence d'au moins 20 % en poids de l'encre, et, de préférence, une teneur de moins de 45 % en poids, par exemple de moins de 40 % en poids de l'encre,
3. de l'alcool monohydrique ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C dans une
- 25 teneur d'au moins 20 % en poids, de préférence d'au moins 25 % en poids de l'encre, et, de préférence, une teneur de moins de 50 % en poids, par exemple de moins de 45 % en poids de l'encre,
4. un polymère filmogène dans une teneur d'au moins 0,5 % en poids, de préférence d'au moins 0,75 % en poids de l'encre,
- 30 et, de préférence, une teneur de moins de 2 % en poids, par exemple de moins de 1,25 % en poids de l'encre,
5. un polyol et/ou d'éther de polyol dans une teneur d'au moins 1,5 % en poids, de préférence d'au moins 2 % en poids de l'encre, et, de préférence, une teneur de moins de 4 % en poids, par exemple de moins de 3,5 %
- 35 en poids de l'encre, et
6. un composé cellulosique dans une teneur d'au moins 0,4 % en poids, de préférence d'au moins 0,75 % en poids de l'encre,

- 3 -

et, de préférence, une teneur de moins de 2 % en poids, par exemple de moins de 1,5 % en poids de l'encre,

la somme des composés précités constituant au moins 90% en poids de l'encre, de préférence au moins 95% en poids de l'encre, par exemple au moins 99% en poids de

5 l'encre.

• **Nanoparticules d'argent**

Selon un mode d'exécution de la présente invention, les nanoparticules d'argent de l'encre revendiquée ont de préférence une taille inférieure à 500 nm, par exemple comprise entre 1 et 250 nm, de préférence entre 10 et 250 nm, préférentiellement entre

10 30 et 150 nm.

La distribution des tailles des nanoparticules d'argent 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 : utilisation d'un appareil de type Nanosizer S de Malvern avec les caractéristiques

15 suivantes :

Méthode de mesure DLS (Dynamic light scattering) :

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

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

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
35 ressemble à celle d'une sphère mais elle n'est pas parfaitement ronde (« quasi-sphérique »), par exemple une forme ellipsoïdale.

- 4 -

La forme et la taille des nanoparticules peut avantageusement être identifiée au moyen de photographies prises par microscope, en particulier au moyen d'un appareil de type Microscope électronique en transmission (TEM) conformément aux indications décrites ci-après. Les mesures sont effectuées au moyen d'un appareil de type

5 Microscope électronique en transmission (TEM) de Thermofisher Scientific avec les caractéristiques suivantes :

- Des images TEM-BF (Bright Field – champ clair) sont effectuées à 300 kV,
- Avec diaphragme objectif de 50 μm pour les faibles grossissements et sans diaphragme objectif pour la haute résolution,
- 10 - Les mesures dimensionnelles sont réalisées sur les images TEM sous le logiciel Digital Micrograph, et
- Une moyenne est effectuée sur un nombre de particules représentatives de la majorité des particules, par exemple 20 particules, ce qui permet d'établir une aire moyenne, un périmètre moyen, et/ou un diamètre moyen des nanoparticules.

15 Ainsi, selon cette variante de réalisation de la présente invention, les nanoparticules sont sphéroïdales et sont de préférence caractérisées au moyen de cette identification TEM par une aire moyenne de nanoparticule comprise entre 300 et 35 000 nm^2 , de préférence entre 700 et 20 000 nm^2 , et/ou par un périmètre moyen de nanoparticule compris entre 60 et 650 nm, de préférence entre 90 et 500 nm, et/ou un diamètre moyen

20 de nanoparticule compris entre 20 et 200 nm, de préférence entre 30 et 150 nm.

Selon une variante de réalisation de la présente invention, les nanoparticules d'argent sont de forme de billes, de bâtonnets (de longueur $L < 200$ à 300 nm), des cubes, de plaquettes ou des cristaux lorsqu'ils n'ont pas de forme prédéfinie.

Selon un mode d'exécution particulier de la présente invention, les nanoparticules

25 d'argent ont été préalablement synthétisées par synthèse physique ou synthèse chimique. Toute synthèse physique ou chimique peut être utilisée dans le cadre de la présente invention. Dans un mode d'exécution particulier 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

30 limitatif, on citera l'acétate d'argent, le nitrate d'argent, le carbonate d'argent, le phosphate d'argent, le trifluorate d'argent, le chlorure d'argent, le perchlorate d'argent, seuls ou en mélange. Selon une variante de la présente invention, le précurseur est du nitrate d'argent et/ou de l'acétate d'argent.

Selon un mode d'exécution particulier de la présente invention, les nanoparticules

35 d'argent sont synthétisées par synthèse chimique, par réduction du précurseur d'argent au moyen d'un agent réducteur en présence d'un agent dispersant ; cette réduction peut s'effectuer en absence ou en présence d'un solvant.

- 5 -

Ainsi, les nanoparticules qui sont utilisées selon la présente invention sont caractérisées par des valeurs de D50 qui sont préférentiellement comprises entre 1 et 250 nm quel que soit leur mode de synthèse (physique ou chimique); elles sont également de préférence caractérisées par une distribution monodisperse (homogène)
5 sans agrégat. Des valeurs de D50 comprises entre 30 et 150 nm pour des nanoparticules d'argent sphéroïdales peuvent également être avantageusement utilisées.

La teneur en nanoparticules d'argent telle que mentionnée dans la présente invention pourra être mesurée selon toute mesure appropriée. A titre d'exemple, elle peut être avantageusement mesurée selon la méthode suivante :

- 10 - Analyse thermogravimétrique
- Appareil : TGA Q50 de TA Instrument
- Creuset : Alumine
- Méthode : rampe
- Plage de mesure : de température ambiante à 600°C
- 15 - Montée en température : 10°C/min.

• **Microparticules**

Les encres selon la présente invention comprennent donc des microparticules métalliques d'argent, de cuivre et/ou de nickel. Ces microparticules peuvent avoir une forme de sphère, de flocon, d'aiguilles/fils/micro-fils et/ou de filaments, et ont de
20 préférence une taille inférieure à 15 µm, par exemple inférieure à 10 µm, de préférence inférieure à 5µm. Des microparticules présentant (selon la mesure TEM décrite ci-dessus) une aire moyenne comprise entre 1 et 25 µm², de préférence entre 5 et 15 µm², et/ou un périmètre moyen compris entre 3 et 20 µm, de préférence entre 5 et 15 µm, et/ou un diamètre moyen compris entre 1 et 7 µm, de préférence entre 1 et 5 µm,
25 pourront aussi avantageusement être utilisées dans le cadre de la présente invention.

A titre illustratif, les microparticules métalliques peuvent être composées d'argent, ou d'un mélange cuivre argent, ou d'un mélange nickel argent. En particulier ces microparticules peuvent avoir un cœur cuivre et une coquille argent, ou encore un cœur nickel et une coquille argent. Dans le cas des particules cœur/coquille, le métal qui
30 compose le cœur représentera par exemple entre 85 et 95% en poids de la composition totale de la microparticule.

Selon un mode d'exécution de la présente invention, les microparticules consistent en un mélange de microparticules sphéroïdales, de préférence sphériques, et de microparticules sous forme de flocons.

35 Selon un mode d'exécution de la présente invention, les microparticules consistent en un mélange de microparticules sphéroïdales, de préférence sphériques, et de microparticules sous forme de filaments, fils, micro-fils et/ou aiguilles.

- 6 -

La teneur en particules comprenant de l'argent telle que mentionnée dans la présente invention pourra être mesurée selon toute mesure appropriée. A titre d'exemple, la même méthode que celle utilisée pour les nanoparticules d'argent sera utilisée.

Selon un mode d'exécution de la présente invention, l'encre revendiquée comprend
5 ces microparticules dans une teneur d'au moins 15 % en poids, de préférence d'au moins 20 % en poids de l'encre, et de préférence une teneur de moins de 45 % en poids, par exemple de moins de 40 % en poids de l'encre.

• **Polymère filmogène**

Les encres selon la présente invention comprennent donc un polymère filmogène, en
10 particulier un polymère filmogène synthétique, sélectionné parmi les polyacryliques, les polyvinyliques, les polyesters, les polysiloxanes et/ou les polyuréthanes. L'encre comprend en particulier un polyuréthane aliphatique, par exemple un polyuréthane aliphatique fonctionnel ou non-fonctionnel, saturé ou insaturé, par exemple un polyuréthane semi-aliphatique, polyuréthane semi-aliphatique fonctionnel ou non-
15 fonctionnel, saturé ou insaturé. Sans vouloir être restreint à cette explication, la demanderesse pense que ce polyuréthane, en combinaison avec les autres composés de l'encre, apporte un rôle de liant pour assurer à la fois une bonne accroche et un côté élastique après dépôt.

• **Alcools monohydriques ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C**

20 Les encres selon la présente invention comprennent donc de l'alcool monohydrique ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C ; par exemple le 2,6-diméthyl-4-heptanol et/ou de l'alcool terpénique. Les encres selon la présente invention comprennent de préférence un alcool terpénique sélectionné parmi les menthol, nérol, cineol, lavandulol, myrcénol, terpinéol (alpha-, beta-, gamma-terpinéol, et/ou terpinén-4-ol ; de préférence,
25 l'alpha-terpinéol), isobornéol, citronellol, linalol, borneol, géraniol, et/ou un mélange de deux ou plusieurs des dits alcools.

• **Les polyols et/ou éthers de polyol**

Les encres selon la présente invention comprennent donc un polyol et/ou un éther de polyol. Le polyol et/ou éther de polyol est de préférence caractérisé par un point
30 d'ébullition inférieur à 260°C. On citera à titre d'exemples les glycols (par exemple les éthylène glycol, propylène glycol, diéthylène glycol, triméthylène glycol, 1,3-Butylène glycol, 1,2-Butylène glycol, 2,3-Butylène glycol, Pentaméthylène glycol, hexylène glycol, ...), et/ou les éthers de glycols (par exemple les mono- ou di-éthers de glycols parmi lesquels nous citerons à titre d'exemple les éthylène glycol propyl éther, éthylène glycol
35 butyle éther, éthylène glycol phényl éther, propylène glycol phényl éther, di éthylène glycol méthyl éther, di éthylène glycol éthyle éther, di éthylène glycol propyl éther, di éthylène glycol butyle éther (butyl carbitol), propylène glycol méthyle éther, propylène

- 7 -

glycol butyle éther, propylène glycol propyl éther, éthylène glycol di-méthyl éther, éthylène glycol di-éthyle éther, éthylène 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-
5 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 composés précités.

• **Composés cellulosiques**

Les encres selon la présente invention comprennent donc un composé cellulosique.

10 On citera à titre d'exemple les alkyle-cellulose, les hydroxyalkyl-cellulose et les carboxyalkyl-cellulose, de préférence l'éthylcellulose.

La viscosité de l'encre mesurée à un taux de cisaillement de 40 s^{-1} et à 20°C selon la présente invention est généralement comprise entre 1000 et 100 000 mPa.s de préférence comprise entre 3000 et 30 000 mPa.s, par exemple entre 5 000 et
15 20 000 mPa.s.

La viscosité 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 : Pré-cisaillement à 100 s^{-1} pendant 3 minutes / équilibration
20 pendant 1 minute
- Type de test : Paliers de cisaillement
- Paliers: 40 s^{-1} , 100 s^{-1} et 1000 s^{-1}
- Durée d'un palier : 5 minutes
- Mode : linéaire
- 25 - Mesure : toutes les 10 secondes
- Température : 20°C
- Méthode de retraitement de la courbe : Newtonien
- Zone retraitée : toute la courbe

Il est donc évident pour l'homme de l'art que la présente invention permet des modes
30 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 modes de réalisation doivent être considérés à titre d'illustration mais peuvent être modifiés dans le domaine défini par la portée des revendications jointes.

La présente invention et ses avantages seront à présent illustrés au moyen des deux
35 formulations reprises dans les tableaux ci-dessous ; les valeurs indiquées dans les tableaux correspondent à des concentrations en pourcentage en poids.

- 8 -

[Tableau 1] – encre 21-4

Nanoparticules sphériques d'argent avec D50 de 130 nm	30
Microparticules de flocons d'argent	15
Microparticules forme sphérique (coquille argent / cœur cuivre) D50 de 5 microns	15
Terpinéol	34.4
Ethylcellulose	1.15
Polyuréthane semi-aliphatique	0.9975
Butyl carbitol	2.7
Solvant (éthanol /éthylacétate)	0.7525

[Tableau 2] – encre 21-2

Nanoparticules sphériques d'argent avec D50 de 130 nm	30
Mélange 50/50 de microsphères et de microfils d'argent	30
Terpinéol	34.4
Ethylcellulose	1.15
Polyuréthane semi-aliphatique	0.9975
Butyl carbitol	2.7
Solvant (éthanol /éthylacétate)	0.7525

5 [Tableau 3] – encre 21-11

Nanoparticules sphériques d'argent avec D50 de 130 nm	35
Mélange 50/50 de microsphères et de microfils d'argent	35
Terpinéol	23.93
Ethylcellulose	1.15
Polyuréthane semi-aliphatique	0.89
Butyl carbitol	3.17
Solvant (éthanol /éthylacétate)	0.86

- 9 -

Les encres revendiquées et ainsi obtenues présentent de nombreux avantages parmi lesquels nous citerons à titre d'exemples non limitatifs :

- Résolution d'impression sérigraphie améliorée (largeurs de lignes < 50 µm)
- Conductivité améliorée après thermoformage ; et/ou
- 5 - Bonne adhésion sur substrats plastiques (PET, PC) ainsi que sur les autres couches que l'on trouve généralement dans un dispositif thermoformé : encre décorative, diélectrique, etc. ; et/ou
- Adhésion remarquable sur des substrats comme le verre, l'ITO (l'oxyde d'indium dopé à l'étain), le PVDF (le poly(fluorure de vinylidène)), etc. ; et/ou
- 10 - Adhésion conservée après injection de polymère à haute température sur le dépôt d'encre ; et/ou
- Bonne conductivité après elongation à froid jusqu'à 40%.

La présente invention et ses avantages sont aussi illustrés au moyen de l'exemple ci-dessous qui illustre l'effet combiné du polymère filmogène et des microparticules

- 15 métalliques sur les propriétés de l'encre après thermoformage.

[Tableau 4]

N° encre	% Polyuréthane	% nanoparticules argent	% microsphères métalliques	% Autres composés
303	0	55	0	45
315	1	55	0	44
338	1	30	30	39

[Tableau 5]

N° encre	Résistance avant thermoformage (Ohm)	Résistance après thermoformage (Ohm)	Etat de surface après thermoformage
303	8	Ø	Craquelé
315	90	Ø	Partiellement craquelé
338	58	47	Lisse

[Fig. 1] La figure 1 est une représentation graphique de l'encre 338 thermoformée.

La comparaison des états de surface de la 303 et de la 315 illustre l'effet positif de la présence de polyuréthane dans l'encre, passant d'un état craquelé à partiellement craquelé. Néanmoins, afin d'obtenir un état de surface lisse et de conserver de bonnes propriétés électriques après thermoformage, il est nécessaire de combiner l'effet du polyuréthane avec celui de microparticules, comme en témoignent les résultats obtenus sur l'encre 338.

[Fig. 2] La figure 2 est une représentation graphique de l'état de surface des encres thermoformées, respectivement de gauche à droite sur la figure, l'encre 303, 315 et 338.

La présente invention et ses avantages sont aussi illustrés au moyen de l'exemple ci-dessous qui illustre l'effet d'un mélange de particules polymorphes (fils, sphères de différentes taille) sur les propriétés de l'encre après étirement :

[Tableau 6]

N° encre	% Polyuréthane	% nanoparticules argent	% microsphères métalliques	% particules polymorphes	% Autres composés
21-1	1	30	30	0	39
21-2	1	30	0	30	39
21-4	1	30	15	15	39

[Tableau 7]

N° encre	Résistance (Ohm) à 0% élongation	Résistance (Ohm) à 10% d'élongation	Résistance (Ohm) à 20% d'élongation	Résistance (Ohm) à 30% d'élongation	Résistance (Ohm) à 40% d'élongation
21-1	800	/	/	/	/
21-2	11	44	99	195	340
21-4	88	600	1700	1500000	/

- 11 -

Ces résultats montrent l'effet de la présence de particules polymorphes qui confèrent l'étirabilité au dépôt. La présence de ces particules à hauteur de 30% permet de conserver de bonnes propriétés électriques même sous étirement de 40%.

Les tableaux ci-dessous montrent l'évolution des performances électriques du dépôt

- 5 d'encre 21-2 et 21-11 en fonction du nombre de fois où il a subi une elongation de 30% pour des largeurs de lignes conductrices de 2 mm dans le [Tableau 8] et des largeurs de ligne de 250 μm pour le [Tableau 9] :

[Tableau 8]

Nombre d'elongations à 30%	R (Ohm) dépôt encre 21-2
0	11
10	24
25	24
50	35

10

[Tableau 9]

Nombre d'elongations à 30%	ΔR (Ohm) / R initiale (Ohm) dépôt encre 21-2	ΔR (Ohm) / R initiale (Ohm) dépôt encre 21-11
0	0	0
10	1,6	0,4
20	2,5	0,6
30	4,0	0,6
40	4,8	0,8
50	5,5	1,0

Ces résultats mettent en évidence des performances électriques satisfaisantes même après 50 elongations de 30%. On observe une légère augmentation de la résistance

- 15 avec le nombre d'elongations.