



Les encres gels pour stylos à bille

Alice Devinat & Pauline de Jouvencel

E.I.3 Option MIDiFAB, Sujet binômé proposé par Philippe Méléard

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Av. Général Leclerc, 35700 Rennes

Soumis le 22.11.2004; accepté le 10.12.2004

Résumé : Les encres gels destinées à l'écriture manuelle sont de plus en plus présentes, car elles offrent de nombreux avantages par rapport aux encres liquides classiques. Leur principe est basé sur un comportement rhéologique particulier. En effet, ces encres sont des gels lorsqu'elles sont au repos, mais deviennent liquides dès qu'une contrainte de cisaillement, due au roulement de la bille du stylo, leur est appliquée. Lorsque le cisaillement s'arrête, l'encre redevient un gel, évitant tout problème de fuite du stylo. Ce comportement rhéologique particulier est appelé la rhéofluidifiante. Afin d'obtenir les propriétés souhaitées pour leurs encres, les industriels doivent choisir leurs formulations avec soin. Les constituants et leur proportion, particulièrement les solvants et gélifiants, sont déterminants sur le plan rhéologique. Pour vérifier leurs formules, les industriels disposent de tests qu'ils effectuent sur les encres afin d'en assurer la qualité.

Les encres se trouvent dans presque tous les aspects quotidiens des activités humaines [1]. Nous lisons des journaux, des magazines et des livres. Nous accrochons des pense-bêtes sur nos réfrigérateurs, griffonnons sur nos calendriers, et laissons des notes pour nos collègues. Nous faisons des centaines de photocopies et imprimons des milliers de pages à partir de nos ordinateurs. Nous achetons des myriades de produits de consommation dont les emballages ont été imprimés et l'édition de ce journal a aussi nécessité de l'encre.

Il y a environ 4 500 ans, les premières encres fabriquées par l'homme sont apparues, élaborées à base de sang d'animaux mélangé à de la colle. Aujourd'hui, elles peuvent être classées en deux catégories : les encres d'impression et les encres d'écriture. C'est cette dernière catégorie qui nous intéressera ici. De nos jours, les industriels offrent un choix d'encres immense : encres de toutes les couleurs, à paillettes, pastels, fluorescentes, et même parfumées. Celles destinées à l'écriture sont de deux sortes : liquide ou gel. Quelques industriels, tels que BIC, premier fabricant mondial de stylos à bille avec 3 millions d'exemplaires vendus par jour [2], font leurs propres encres, mais la plupart font appel à des sous-traitants.

Après une rapide comparaison des différents types d'encres pour écriture manuelle, nous allons vous présenter les composants qui interviennent dans la formulation d'une encre gel. Nous traiterons ensuite de la rhéologie particulière de ces encres, puis des tests et critères permettant aux industriels de les caractériser. Finalement, nous vous proposerons plusieurs formules d'encres gels différentes.

L'encre gel

Les encres pour écriture au stylo-plume sont à base aqueuse. Depuis 1948, les stylos à bille sont disponibles et très à la mode. Les encres utilisées sont à base huileuse. Leur consistance plus épaisse permet de faire couler l'encre correctement par capillarité. Ces encres font généralement peu de bavures et sèchent plus rapidement que celles à base aqueuse. Les stylos permettent une écriture facile, fournissant des traits intenses et opaques [3]. Leur fabrication est cependant délicate, et ce pour plusieurs raisons. Premièrement, leurs réservoirs d'encre sont ouverts à l'air ambiant, ce qui provoque l'évaporation du solvant et donc une diminution de la durée de vie du stylo, avant même son utilisation. Ensuite, l'encre est amenée par capillarité jusqu'à la bille. Or, il peut arriver que les canaux capillaires se rompent entre le réservoir d'encre et la bille, provoquant ainsi l'arrêt de l'écriture. Il peut aussi se produire un écoulement trop important d'encre, entraînant une accumulation de liquide au niveau de la bille, et par-là un défaut dans l'écriture. Enfin, ces stylos sont de faible capacité en volume, puisque la surface d'échange avec l'air doit être minimisée.

Pour résoudre ces problèmes, une nouvelle catégorie d'encre a été créée, dans de nouveaux stylos. Il s'agit de gels au repos, possédant une adhésion et une cohésion suffisantes pour adhérer à la bille du stylo quand elle tourne, puis transférer rapidement à la surface d'écriture. Elles ne coulent pas, mais deviennent des liquides sous l'action de cisaillement de la bille, permettant une écriture très agréable et sans effort. Les cartouches d'encre sont scellées, souvent par un autre gel, pour éviter tout phénomène d'évaporation. L'encre est pressurisée, ainsi, il n'y a pas d'action capillaire, donc pas de problème de rupture. Les stylos sont de contenance plus importante, permettant une durée de vie allongée.

Depuis plusieurs années, les efforts publicitaires réalisés sur le marché des encres gels ont permis de suivre les évolutions technologiques faites dans ce domaine. Prenons par exemple le cas de la société Pentel [4]. En 1990, cette société lança sur le marché son premier stylo dit "hybride à encre gel", composé d'un mélange, entre autres, d'eau, d'huile et de pigments. Les arguments commerciaux avancés lors du lancement en 2002 de leur nouveau produit vedette, commercialisé sous le nom Energel, montrent les nombreux avantages d'une encre gel. Ces stylos à encre gel de seconde génération allient les avantages des encres liquide et gel de première génération. Economique, leur nouveau roller dure deux fois plus longtemps qu'un stylo classique. La douceur d'écriture et la fluidité de l'encre sont également mises en avant. Cette encre gel à pigments est aussi citée comme étant infalsifiable, résistante à l'eau et à la lumière. Elle permet également une écriture large d'1mm sans soucis de taches car la rapidité de séchage est supérieure à celle d'une encre classique.

Tous ces avantages de l'encre gel sont repris par d'autres fournisseurs d'articles de papeterie, comme la société BIC qui répondit présent sur le nouveau créneau des encres gel en lançant la version gel du stylo à bille classique de renommée mondiale BIC® Cristal® [2].

La formulation d'une encre gel

Quels que soient les types d'encres, liquides classiques ou encres gels, à base aqueuse ou avec de l'huile, le principe de la formulation est le même. Plusieurs composants sont présents, chacun ayant un rôle précis. Etudions chaque catégorie dans le cas précis des encres gels.

De manière générale, les *solvants* utilisés pour les encres doivent avoir plusieurs propriétés. Leur premier rôle est d'assurer l'homogénéisation de l'encre avant son utilisation, c'est-à-dire pendant

Tableau 1 : Composants intervenant dans la formulation d'une encre gel

Catégorie	%w	Rôle	Composé
Solvants	10 à 90%	Favorisent l'homogénéisation de la formule, l'étalement sur le papier ...	Eau et autres liquides polaires (alkylène glycol, polyalkylene glycol, alkyl éthers de glycol...)
Filmogènes	0,5 à 10%	Forment le gel et permettent la transition gel/liquide provoquée par la rotation de la bille	Huiles Mono et polysaccharides Polymères synthétiques (acryliques et uréthanes)
Pigments et/ou colorants	1 à 50%	Donnent la couleur. Les colorants basiques servent aussi à neutraliser le polymère dispersant.	Pour les pigments : poudres métalliques (aluminium, bronze, oxyde de titane), pigments inorganiques (azo insolubles, phthalocyanine, nitro, nitroso...) Classés selon la densité relative : < ou > à 2. Certains colorants alimentaires peuvent être utilisés.
Additifs	0,5 à 50%	Agents épaississants et/ou thixotropants.	Résines naturelles (gomme de xanthane, arabique...) Dérivés de la cellulose Dérivés de polymères divers Silicates lamellaires (smectite, montmorillonite...)
		Tensioactifs nonioniques, anioniques et polymères hydrosolubles : dispersent le pigment. (préférence pour les polymères)	Nonioniques : esters polyéthoxylés, dérivés du sorbitol et du saccharose... Anioniques : alkylsulfonates d'amides grasses, alkylarylsulfonates, alkylethersulfates, sels N-acylamino-acides, alkylphosphates, alkyletherphosphates... Polymères hydrosolubles : acides polyacryliques, résines acryliques styrénées...
		Autres additifs : Antioxydants, siccatifs, lubrifiants, ajusteurs de pH, microsphères...	

la fabrication du stylo et les différentes périodes de stockage (à l'usine, chez le commerçant puis chez le consommateur). Ils doivent donc avoir des interactions nécessaires avec les constituants majeurs de la formule. Ensuite, les solvants jouent un rôle important lors de l'étalement de l'encre sur le papier. Enfin, leur évaporation doit être suffisamment rapide. Pour les encres gels, des mélanges de solvants de polarité différente sont souvent utilisés, certains étant choisis pour leur viscosité particulière.

La cohésion de l'ensemble des constituants de l'encre, ainsi que l'adhésion au support et les propriétés mécaniques sont apportées par différents composés, regroupés dans une catégorie que l'on peut appeler "*composés filmogènes*". Il s'agit principalement de macromolécules naturelles ou

synthétiques ou bien d'huiles. Tous sont non volatils et ont la propriété de former une pellicule continue après application et évaporation du solvant.

Deux types de composés apportent la couleur à l'encre : les *pigments*, qui sont par définition insolubles dans la phase continue, et les *colorants*, qui eux sont hydro ou liposolubles. Les pigments apportent généralement une couleur plus intense. Des combinaisons de pigments et de colorants peuvent être utilisées.

Des polymères hydrosolubles, des tensioactifs nonioniques ou anioniques (catégorie *additifs*) sont ajoutés pour disperser ces pigments. En s'adsorbant sur les particules de pigments, les polymères ou les tensioactifs apportent une stabilisation stérique. Lorsque deux surfaces se rapprochent, le volume disponible pour chaque chaîne des groupes adsorbés diminue. Il en résulte une perte d'entropie de ces chaînes, qui aboutit à l'apparition d'une force osmotique répulsive [5]. De plus, en diminuant l'énergie interfaciale des pigments, les tensioactifs adsorbés empêchent la floculation. Le gel lui-même peut jouer ce rôle de dispersant, comme c'est le cas des hydrogels [6].

Dans le cas des encres gels, il existe aussi des *additifs* modifiant les propriétés rhéologiques du mélange : les épaississants et les agents thixotropants (cf. la partie consacrée à la rhéologie).

D'autres *additifs* peuvent être ajoutés afin d'apporter ou de modifier des propriétés particulières. En ce qui concerne les encres gels huileuses, l'huile utilisée peut posséder déjà des propriétés siccatives intrinsèques. Pour d'autres, l'utilisation de siccatifs comme *additifs* peut s'avérer très utile afin d'accélérer leur séchage.

Pour chaque catégorie de composants, plusieurs choix à la fois de matières et de proportions sont possibles, rendant les combinaisons de formulation d'une encre infinies. La formule doit s'adapter aux besoins du marché. Le tableau 1 résume de façon non exhaustive une formule type d'encre gel [3,7,8].

La rhéologie des encres gels

L'apparition des gels parmi les dernières nouveautés concernant les encres est liée aux caractéristiques rhéologiques particulières qu'ils apportent. Le principe d'un stylo à bille contenant une encre gel est le suivant : au repos, l'encre est un gel ferme, stable. Pendant l'écriture, celle-ci doit devenir suffisamment liquide pour pouvoir sortir du stylo et s'étaler sur le support. Le processus est réversible puisqu'au repos, le gel retrouve sa viscosité initiale. Cette description correspond au comportement d'un composé rhéofluidifiant. La diminution du coefficient de viscosité apparente avec le cisaillement peut être comprise entre 100 et 4000 mPa.s. Certaines encres gels ont en plus la particularité d'être thixotropes, comme le montre la boucle d'hystérésis de la figure 1. Contrairement au cas des rhéofluidifiants, le retour à la structure initiale d'un corps thixotrope s'effectue, avec ou sans temps de retard, *via* un cycle d'hystérésis et non par le chemin inverse [9]. Ainsi, pendant la rotation de la bille, la viscosité de l'encre est réduite, permettant au flux de se faire plus régulièrement. Puis, quand la contrainte s'arrête, l'organisation macromoléculaire se reconstitue et après un temps de repos suffisant, l'encre retrouve sa viscosité initiale.

Le caractère rhéofluidifiant est important dans le cadre de l'encre gel dans le stylo à bille. Quand la bille tourne, une partie de l'encre encore dans le réservoir est également soumise au cisaillement, sans être en contact direct avec la bille, et donc sans pouvoir être déposée sur la feuille. Elle doit redevenir assez rapidement sous forme de gel (temps de retard très faible, voire nul), afin

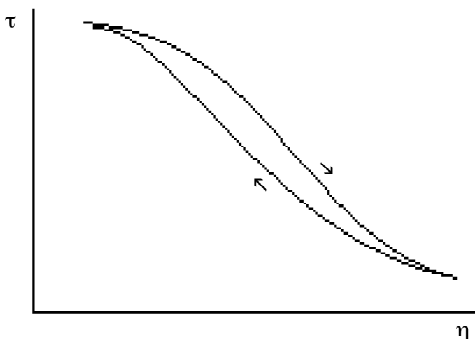


Figure 1 : Exemple de rhéogramme d'un corps thixotrope sans temps de retard, avec η la viscosité et τ la contrainte de cisaillement.

d'éviter les risques de fuite et de traces lors de la prochaine utilisation, et de maintenir les pigments qui risqueraient sinon de s'agglomérer au bout du stylo. Cette propriété est aussi importante lors de l'étape de production du stylo. Il est en effet plus facile de remplir ce dernier avec un liquide plutôt qu'avec un gel. Notons que la rhéofluidifiante améliore aussi nettement la reproductibilité de l'écriture en ce qui concerne le flux d'encre.

Tests et critères

Chaque nouvelle encre formulée doit pouvoir être caractérisée seule puis dans le stylo afin d'établir des éléments de comparaison pour aboutir à la meilleure formule.

Voici un exemple de tests effectués et des critères de sélection de l'encre décrits par Masaru Miyamoto [7]. Son brevet présente les résultats de recherches intensives sur le problème de fuite de l'encre (cause de taches sur le papier), et sur les pigments lourds. Une solution a été trouvée dans la relation entre la structure de la pointe du stylo et la fermeté du gel pour obtenir un dépôt de l'encre idéal. Les caractéristiques de l'encre formulée avant son utilisation dans un stylo à bille sont décrit cidessous.

Mesure du rapport de viscosité

Le rapport de viscosité étudié est décrit de la manière suivante : viscosité à 10 rpm/viscosité à 50 rpm (mesures réalisées par un viscosimètre rotatif). Il caractérise la capacité du fluide à stabiliser les pigments, empêchant de ce fait leur sédimentation. En effet, pour les encres à pigments, la viscosité est un paramètre important à contrôler. Ainsi, un pigment ayant une masse volumique élevée (supérieure ou égale à 2 fois celle de la base) peut aussi être utilisé pour une encre gel alors qu'il ne peut pas l'être pour une encre aqueuse basse viscosité conventionnelle [7]. En effet, la fermeté du gel doit augmenter avec la masse volumique du pigment. Le choix de la valeur du rapport de viscosité (entre 3 et 5) a ainsi une influence significative: Si la valeur est inférieure à 3, une migration des pigments se produit. Le pigment choisi ayant une masse volumique au moins 2 fois supérieure à celle

de l'encre, il sédimentera au niveau de la pointe, réduisant ainsi le flux de sortie de l'encre. Si le rapport est supérieur à 5, le gel est trop ferme. Le flux d'encre diminue alors et il devient plus difficile d'écrire.

Mesure du ratio thixotropique

Il est aussi possible de caractériser le comportement rhéofluidifiant de l'encre formulée à l'aide de cette valeur. Les viscosités sont déterminées à l'aide d'un viscosimètre rotatif [3]. Le ratio thixotropique est obtenu en faisant le rapport de la viscosité de l'encre à 25°C avec l'axe du viscosimètre tournant à 0,5 rpm sur la viscosité de l'encre à la même température mais avec l'axe tournant à 100 rpm. Pour les encres étudiées ici, le ratio thixotropique est plus élevé que pour les autres encres de stylos à billes, et varie entre 10:1 et 150:1. Plus le ratio thixotropique est élevé, plus l'encre a la capacité de changer de viscosité avec le cisaillement.

Mesure du dépôt de l'encre

Pour caractériser l'intensité de la ligne d'écriture, une valeur appelée dépôt de l'encre est déterminée. Le dépôt de l'encre sur la feuille doit être compris entre 220 et 800 mg/100 m (valeur déterminée par le standard JIS S6053 [7]). La détermination de cette valeur s'effectue de la manière suivante : la masse M1 du stylo à bille est déterminée avant toute utilisation. Après le tracé sur papier d'une ligne de 100 m à l'aide d'un appareil de test d'écriture (de la société Minitech [10]), le stylo est à nouveau pesé (masse M2). La valeur du dépôt est donnée par la formule : M1-M2.

Pour atteindre un dépôt d'encre compris entre 220 et 800 mg/100 m, il y a 2 possibilités : soit choisir une encre avec un rapport de viscosité (viscosité à 10 rpm/viscosité à 50 rpm mesurée par un viscosimètre rotatif) convenable suivant le diamètre du bout de la pointe, soit adapter ce dernier à la viscosité de l'encre. Une valeur de dépôt de l'encre inférieure à 220mg conduit à une réduction de l'intensité d'écriture. La rotation de la bille est freinée. D'un autre côté, si la valeur est supérieure à 800mg, il y a formation de "pâtes", le temps nécessaire pour le séchage de l'encre étant augmenté. Les encres formulées sont ensuite classées selon différents critères afin de trouver la meilleure composition [8]. Voici la liste des tests réalisés sur le produit fini :

Condition d'écriture

A l'aide d'une machine de test d'écriture (de la société Minitech [10]), le stylo à bille est utilisé. Le flux de l'encre est évalué selon les critères : très bon, bon et pauvre. De la même manière, la qualité de ligne tracée est contrôlée : très bonne, bonne ou pâle.

Prévention des taches d'encre

Toujours à l'aide d'une machine test, le stylo est utilisé à une vitesse de 4,5m/min, avec une charge de 100g d'encre et un angle de 60°. La quantité d'encre adhérente au support de la pointe et les gouttes d'encre en surplus qui tombent pendant le tracé de la ligne sont observées et évaluées selon les critères suivants : tache à peine, légèrement, un peu ou très visible.

Tableau 2 : Exemple de composition d'une encre gel aqueuse

Composé	% massique	Rôle
Deionized water	55,6	Solvant
Glycerin	15	Solvant
Acrylic resin (M =10 000 g/mol)	2	Filmogène
Titanium oxide	25	Pigment
Triethanolamine	1	Additif (base)
Alkylphosphates	0,8	Additif (dispersant)
Xanthan gum	0,6	Additif (agent épaississant)

La gomme de xanthane est sécrétée par *Xanthomonas campestris*, une bactérie [11]. C'est un polysaccharide gélifiant et un épaississant utilisé de façon générale dans les aliments allégés en sucre et en graisse comme la crème glacée, les sorbets, les boissons, la mayonnaise, la moutarde...

Tableau 3 : Exemple de composition d'une encre gel noire

Composé	% w	Rôle
Butyrolactone	21,36	Solvant
Propylen glycol	18,9	Solvant
Glycerin	9,7	Solvant
Distilled water	5,8	Solvant
Stearic acid	3,92	Solvant
Polyacrylic Resin Carbopol 934	1,94	Filmogène (Polymère polyélectrolyte gélifiant)
Cyanblue BNF 55-3750	3,92	Pigment
Spirit Blue THN	16,50	Colorant
Calco Methyl Violet Base	5,8	Colorant
Victoria Blue B.O. Base	3,92	Colorant
Polyvinyl Pyrrolidone K30	2,91	Additif (tensioactif dispersant)
Polyglycol P 1200	1,94	Additif (agent thixotropant)
Cab-o-Sil M5 *	1,94	Additif (agent thixotropant)
Di-o-tolylguanadine	0,97	Additif (ajusteur de pH)
Triton X 100	0,48	Additif (tensioactif dispersant)

* Les "CAB-O-SIL® untreated amorphous fumed silica" sont des colloïdes de très petite taille. Ils sont obtenus par hydrolyse de chlorosilanes à haute température dans une flamme hydrogène/oxygène. Ils sont utilisés dans des domaines très variés comme les adhésifs, les encres, les gommés silicones, les élastomères, les cosmétiques, les produits agroalimentaire...[12]. Leurs propriétés sont nombreuses : épaississant, modificateur du comportement rhéologique (agent thixotropant), adsorbant, siccatif. Pour les encres gel, c'est leur caractère thixotrope qui en fait un additif intéressant. Il est surprenant de voir l'acide stéarique (un solide) référencé comme solvant.

La capacité de séchage de la ligne d'écriture

Une spirale est dessinée sur un papier dans une salle où l'air conditionné est contrôlé à une température de 25°C et une humidité de 65%. Après 10s, la spirale est frottée par un tampon de coton

Tableau 4 : Exemple de composition d'une encre gel bleue.

Composé	% w	Rôle
Benzyl Alcohol	27	Solvant
Diethylene Glycol	12	Solvant
Glycerine U.S.P	12	Solvant
Distilled water	4	Solvant
Stearic acid	3	Solvant
Saponifiable Resin Phtalopal L8587	3	Filmogène (polymère polyélectrolyte thixotrope)
Polyacrylic Acid Resin Carbopol 934	1,5	Filmogène (polymère polyélectrolyte gélifiant)
Carbon Black Mogul L	4	Pigment
Calco Blue Base N	8	Colorant
Methyl Violet Base DY	8	Colorant
Calco Chrysoïdine Y Base	4	Colorant
Calco Nigrosine Base BPS	4	Colorant
Zapon Fast Fire Red B	3,5	Colorant
Polyglycol E300	2	Additif (agent thixotropant)
Cab-o-Sil M5	2	Additif (agent thixotropant)
Di-o-tolylguanadine	1	Additif (ajusteur de pH)
Triton X100	0,5	Additif (tensioactif dispersant)
Polyvinyl Pyrrolidone K90	0,5	Additif (tensioactif dispersant)

commercial afin d'observer et d'évaluer la tache causée par l'encre selon les critères : pas de tache, coton faiblement taché ou coton taché.

Exemples de formules

Chaque fabricant d'encre a sa propre méthode de formulation. Plusieurs exemples ont été relevés.

Cas des gels aqueux

Pour Masaru Miyamoto [7], la fabrication d'une encre exclusivement aqueuse s'effectue en 3 étapes : (i) la préparation des pigments dispersés, (ii) la préparation de la base gel et (iii) la préparation de l'encre. Le Tableau 2 est un exemple pour illustrer cette méthode de formulation d'une encre rhéofluidifiante.

Dans la préparation des pigments dispersés, (i), les pigments, les additifs (en particulier les tensioactifs et les polymères responsables de la dispersion) sont dispersés dans une quantité suffisante de solvant, à l'aide par exemple d'un moulin à poudre. Une centrifugation est ensuite réalisée afin d'enlever les parties dispersées trop grossièrement.

Dans la préparation de la base gel, (ii), le filmogène et l'épaississant sont ajoutés peu à peu à une certaine quantité d'eau. La solution est agitée jusqu'à la dissolution complète. Ensuite, le pH est ajusté entre 6 et 9 par ajout d'une base comme la monoéthanolamine ou la triéthanolamine.

Tableau 5 : Autre exemple de composition d'une encre gel bleue.

Composé	% w	Rôle
Dimethylformamide	30	Solvant
Benzyl alcohol	11,5	Solvant
Glycerine	11,5	Solvant
Stearic acid	2,8	Solvant
Diethylene glycol	2	Solvant
Polyacrylic Acid Resin Carbopol 934	2,5	Filmogène (polymère polyélectrolyte gélifiant)
Carbon Black Elftex 5	3,8	Pigment
Carbon Black Mogul L	1,75	Pigment
Methyl Violet Base DY	7,75	Colorant
Calco Blue Base N	7,75	Colorant
Calco Chrysoïdine Y Base	4,2	Colorant
Calco Nigrosine Base BPS	3,75	Colorant
Zapon Fast Fire Red B	3,2	Colorant
Polyglycol P 1200	2	Additif (agent thixotropant)
Cab-o-Sil M5	2	Additif (agent thixotropant)
Polyvinyl Pyrrolidone K30	2	Additif (tensioactif dispersant)
Di-o-tolylguanadine	1	Additif (ajusteur de pH)
Triton X 100	0,5	Additif (tensioactif dispersant)

Dans la préparation de l'encre, (iii), le gel formé précédemment et le solvant sont mélangés à l'aide d'un agitateur. La dispersion de pigment est ajoutée sous agitation. La solution homogène obtenue est filtrée. Après un temps de repos, le gel aqueux rhéofluidifiant est formé. Notons qu'il est surprenant d'ajuster le pH (et donc de former un gel ferme) avant la filtration.

Autres gels

D'autres formules contenant des huiles comme plastifiants sont présentées dans les Tableaux 3, 4 et 5. Ces encres rhéofluidifiantes sont aussi thixotropes. Les ratios thixotropiques de ces encres huileuses sont respectivement de 97:1, 17:1 et 51:1, mesurés selon la méthode décrite précédemment. Selon Paul C. Fisher [3], les tensioactifs, les solvants et les modificateurs de thixotropie sont préalablement mélangés. Puis sont ajoutés dans l'ordre : les polymères, les siccatifs, les pigments, les colorants et enfin les ajusteurs de pH.

Comparaisons entre les formules

Les encres huileuses (Tableaux 3 à 5) sont sensiblement formulées sur le même modèle, et diffèrent de l'encre strictement aqueuse :

Les encres à base huileuse possèdent généralement une grande viscosité intrinsèque, ce qui provoque une résistance pendant la rotation de la bille, et par conséquent une écriture moins confortable puisqu'une pression supplémentaire sur le stylo est nécessaire. Elles contiennent donc généralement

Tableau 6 : Comparaison des encres présentées en fonction des % massiques des différentes catégories de composés.

Catégorie \ Encre (n°tableau)	2	3	4	5
% Solvant	70,6	59,68	58	57,8
% Filmogène	2	1,94	4,5	2,5
% Pigment	25	3,92	4	5,55
% Colorant	0	26,2	27,5	26,65
% Additif (rhéologie)	0,6	3,88	4	4
% Additif (dispersant)	0,8	3,39	1	2,5
% Additif (ajusteur du pH)	1	0,97	1	1

plus d'agents filmogènes modificateurs de viscosité. D'autre part, contrairement aux encres à base aqueuse, celles à base huileuse contiennent des colorants en plus des pigments.

Conclusion

Les encres gel possèdent de nombreux atouts par rapport aux encres liquides. Ces avantages sont en grande partie dus au comportement rhéofluidifiant de ces gels. L'étude de leurs formulations nous a permis de mieux comprendre les mécanismes qui sont à l'origine de notre mode d'écriture. On pourrait alors se demander quel sera l'avenir de l'encre. Pourrait-elle un jour appartenir au passé ? L'avènement des PC et d'Internet remplacera peut-être un jour les bibliothèques pleines de livres imprimés et de périodiques par des produits électroniques. De plus les livres électroniques avec affichage digital pourraient être en vogue d'ici quelques années. Mais la société est encore loin de dire adieu au papier, car les hommes l'aiment encore trop. Aussi longtemps qu'il y aura du papier, il y aura de l'encre [1].

Remerciements : Nous tenons à remercier le Pr. Philippe Méléard pour son aide et ses commentaires.

Références

- [1] <http://pubs.acs.org/cen/whatstuff/stuff/7646scit2.html> (consulté en octobre 2004)
- [2] www.bicworld.com/inter_fr/ (consulté en novembre 2004)
- [3] Pressurized roller pens and inks for such pens, Williams, R.S., Fisher, P.C. (1982) Brevet GB 2094820
- [4] www.pentel.fr (consulté en novembre 2004)
- [5] www.dur.ac.uk/sharon.cooper/lectures/colloids/interfacesweb1.html (consulté en novembre 2004)
- [6] Doron, A., Le Gall, C. (2004) Les fascinantes propriétés d'un polymère : le Carbopol®Ultrez 10, Le MidiFABs 2, 5.
- [7] Aqueous gel ink-filled ball point pen, Miyamoto, M. (2002) Brevet US 2002/0071709
- [8] Jelly pens, Pearce, T.M. (2003) Brevet US 2003/0235453
- [9] Cours de Melle Jelena Jeftic, Professeur à l'ENSC Rennes, Initiation à la rhéologie
- [10] www.minitech.com/index.htm (consulté en novembre 2004)
- [11] www.pistes.fse.ulaval.ca/glossaire/glossaire.php?choix=g (consulté en novembre 2004)

- [12] <http://www.cabot-corp.com/cws/bussinnes.nsf/cwsid/cwsbus01182001091331am6866?opendocument&bc=products+%26+markets/fumed+metal+oxides/product+literature&bcn=23/4294966881/4294966880&entry=product> (consulté en novembre 2004)