CH 667 281 A5

(19) CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) CH 667 281 A5

(51) Int. Cl.[4]: C 11 D 1/86

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) FASCICULE DU BREVET A5

(21) Numéro de la demande: 939/86

(22) Date de dépôt: 07.03.1986

(30) Priorité(s): 11.03.1985 JP 60-47640
12.06.1985 JP 60-127312

(24) Brevet délivré le: 30.09.1988

(45) Fascicule du brevet publié le: 30.09.1988

(73) Titulaire(s):
Kao Corporation, Chuo-ku/Tokyo (JP)

(72) Inventeur(s):
Tamura, Shigeru, Utsunomiya-shi/Tochigi (JP)
Kato, Hitoshi, Funabashi-shi/Chiba (JP)

(74) Mandataire:
Micheli & Cie, ingénieurs-conseils, Genève

(54) Composition de nettoyage pour modèle d'impression.

(57) La composition de nettoyage, utile pour le traitement de modèles d'impression et de matériaux de base pour l'impression, comprend un polymère cationique, un tensio-actif anionique et éventuellement un tensio-actif nonionique ainsi qu'un polymère de l'acide maléique.

REVENDICATIONS

1. Composition de nettoyage pour modèle d'impression, qui comprend 0,1 à 15% en poids d'un polymère cationique, 0,1 à 15% en poids d'un tensio-actif anionique, le reste étant de l'eau.

2. Composition de nettoyage selon la revendication 1, qui comprend en outre 0,5 à 10% en poids d'un tensio-actif non ionique.

3. Composition de nettoyage selon la revendication 1, qui comprend en outre 0,1 à 10% en poids d'un tensio-actif non ionique et 0,001 à 5% en poids d'un polymère d'acide maléique ou d'anhydride maléique, un copolymère de celui-ci ou un sel soluble dans l'eau du polymère ou du copolymère.

4. Composition de nettoyage selon la revendication 1, dans laquelle le polymère cationique est choisi parmi le groupe comprenant un amidon cationique, une cellulose cationique et un polymère vinyle cationique.

DESCRIPTION

La présente invention se rapporte à un nouvel agent de traitement pour des bases d'impression.

Un écran à réseau à munir d'un film de résine photosensible pour former une base d'impression est coloré avec du sébum provenant de corps humains, d'huiles et de cendres. Lorsque l'écran à réseau coloré est muni du film de résine photosensible, des résultats d'impression irréguliers ainsi qu'une impression peu claire peuvent être obtenus.

Les saletés ont jusqu'à présent été éliminées au moyen d'un détergent neutre, comme divulgué dans la publication du brevet japonais N° 38506/1977.

Toutefois, même si les saletés peuvent être éliminées avec le détergent neutre, l'écran à réseau présente une faible mouillabilité avec l'eau et, par conséquent, il ne peut pas être adapté exactement au film de résine photosensible.

En outre, même lorsque l'écran à réseau a été nettoyé avec un détergent contenant un acide organique pour présenter une excellente lavabilité et mouillabilité avec l'eau, le détergent doit être utilisé avec précaution à cause du fait que l'acide organique est un acide fort.

Dans ces circonstances, un objet de la présente invention est de fournir un agent pour le traitement des bases d'impression qui présente un pouvoir élevé d'élimination des huiles, des graisses et des poussières de l'écran à réseau, un excellent effet antiredéposition et une excellente mouillabilité à l'eau, et qui n'abîme pas les mains.

Les inventeurs ont trouvé que le pouvoir détergent et la rétention d'eau d'un agent de traitement pour bases d'impression peuvent être améliorés de manière remarquable en incorporant un polymère cationique et un tensio-actif anionique à cet agent, afin de former un complexe et d'augmenter l'adsorbabilité de celui-ci sur un écran à réseau.

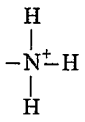
Une composition de nettoyage selon l'invention est utile pour traiter un modèle d'impression et un matériau de base d'impression, plus particulièrement un écran à réseau, et comprend 0,1 à 15% en poids d'un polymère cationique, 0,1 à 15% en poids d'un tensio-actif anionique, le reste étant de l'eau. Il est préférable que la composition comprenne en outre 0,5 à 10% en poids d'un tensio-actif non ionique. Alternativement, il est préférable qu'elle comprenne 0,1 à 10% en poids d'un tensio-actif non ionique, et 0,001 à 5% en poids d'un polymère de l'acide maléique ou de l'anhydride maléique, un copolymère de ceux-ci ou un sel soluble dans l'eau du polymère ou du copolymère.

L'invention fournit également une variante de la composition, qui contient un polymère cationique, un tensio-actif anionique, un tensio-actif non ionique et un homopolymère d'acide maléique ou d'anhydride maléique, un copolymère de celui-ci avec un monomère copolymérisable avec lui ou un sel soluble dans l'eau dudit polymère.

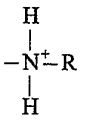
Lorsque l'agent de traitement selon la présente invention est utilisé, les saletés peuvent être éliminées complètement de l'écran à réseau et la mouillabilité de celui-ci avec l'eau peut être améliorée. Par conséquent, l'écran à réseau peut être adapté exactement avec un film photosensible et, comme résultat, des produits imprimés régulièrement peuvent être obtenus. Un autre avantage consiste en ce que l'agent de traitement peut être utilisé de manière sûre, étant donné qu'il est neutre.

Le polymère cationique utilisé dans la présente invention peut être l'un de ceux présentant les groupes fonctionnels suivants:

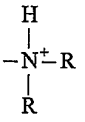
N° 1



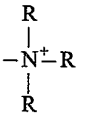
N° 2



N° 3



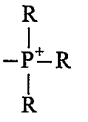
N° 4



N° 5

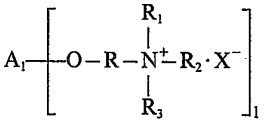


N° 6



Parmi ceux-ci, les sels quaternaires (N° 4) sont particulièrement préférés.

Des exemples préférés de polymères cationiques utilisés dans la présente invention comprennent des amidons cationiques et des celluloses cationiques de formule générale suivante (1):



(1)

dans laquelle A_1 représente un reste amidon ou cellulose, R représente un groupe alkylène ou hydroxyalkylène, R_1, R_2 et R_3 peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un groupe alkyle aryle ou aralkyle, ou peuvent former un noyau hétérocyclique comprenant l'atome d'azote contenu dans la formule ci-dessus, X représente un anion tel qu'un ion chlore, brome, iode ou sulfate, sulfonate, méthylsulfonate, phosphate ou nitrate et 1 représente un nombre entier positif.

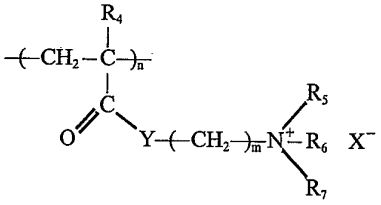
L'amidon cationique peut être obtenu, par exemple, par réaction de l'amidon avec du chlorure de glycidyltriméthylammonium ou du chlorure de 3-chloro-2-hydroxypropyltriméthylammonium dans des conditions alcalines. Un autre procédé pour obtenir l'amidon cationique comprend la quaternisation d'amidon diméthylaminoéthylé. Un autre procédé comprend la réaction de l'amidon avec du chlorure de 4-chlorobuténytriméthylammonium.

La cellulose cationique peut être obtenue, par exemple, en soumettant de l'hydroxyéthylcellulose à la réaction mentionnée précédemment.

Le degré de substitution de l'amidon cationique ou de la cellulose cationique avec le cation est de 0,01 à 1. Plus particulièrement, ceux contenant 0,01 à 1, de préférence 0,02 à 0,5 groupe cation par unité de glucose anhydre sont utilisés.

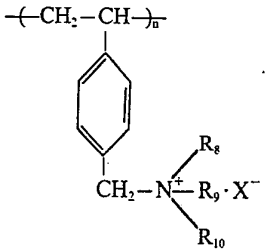
Le polymère cationique est contenu dans l'agent de traitement en une quantité de 0,1 à 15% en poids, de préférence de 1 à 10% en poids.

Les polymères cationiques utilisés dans la présente invention comprennent également des polymères vinyliques cationiques représentés par les formules suivantes (2), (3), (4) et (5):



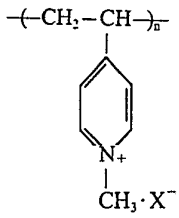
(2)

dans laquelle R_4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, R_5, R_6 et R_7, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle substitué ou non substitué ayant de 1 à 4 atomes de carbone, Y représente un atome d'oxygène ou un groupe NH dans une liaison amide, X est comme défini dans la formule ci-dessus (1) et m représente un nombre entier de 1 à 10,



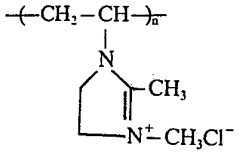
(3)

dans laquelle R_8, R_9, R_{10}, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle substitué ou non substitué ayant 1 ou 2 atomes de carbone et X est comme défini dans la formule ci-dessus (1),



(4)

dans laquelle X est comme défini dans la formule ci-dessus (1),



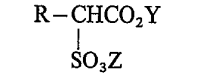
(5)

poly(chlorure de N-vinyl-2,3-diméthylimidazolinium).

Ces polymères vinyliques cationiques peuvent être utilisés soit seuls, soit sous la forme d'un mélange de deux ou de plusieurs d'entre eux dans la présente invention.

Les tensio-actifs anioniques utilisés dans l'invention comprennent les exemples suivants:

1. des alkylbenzènesulfonates à chaîne linéaire ou ramifiée ayant un groupe alkyle de 10 à 16 atomes de carbone en moyenne,
2. des éthers-sulfates d'alkyle ou d'alkényle ayant un groupe alkyle ou alkényle à chaîne linéaire ou ramifiée ayant de 10 à 20 atomes de carbone en moyenne, auxquels sont ajoutés 0,5 à 8 moles en moyenne d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène ou d'oxyde de butylène, ou à la fois d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, en une proportion de 0,1/9,9 à 9,9/0,1, ou bien à la fois d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de butylène, dans une proportion de 0,1/9,9 à 9,9/0,1,
3. des sels de sulfates d'alkyle ou d'alkényle ayant un groupe alkyle ou alkényle de 10 à 20 atomes de carbone en moyenne,
4. des oléfines sulfonates ayant de 10 à 20 atomes de carbone en moyenne dans la molécule,
5. des alcanesulfonates ayant de 10 à 20 atomes de carbone en moyenne dans la molécule,
6. des sels d'acide gras saturés ou insaturés ayant de 10 à 24 atomes de carbone en moyenne dans la molécule,
7. des sels d'éther-carboxylates d'alkyle ou d'alkényle ayant un groupe alkyle ou alkényle de 10 à 20 atomes de carbone en moyenne, auxquels sont ajoutés 0,5 à 8 moles en moyenne d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène ou d'oxyde de butylène, ou à la fois d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, en une proportion de 0,1/9,9 à 9,9/0,1, ou bien à la fois d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de butylène, en une proportion de 0,1/9,9 à 9,9/0,1,
8. des sels ou esters d'acide gras α-sulfo de formule suivante:



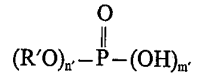
dans laquelle Y représente un groupe alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone ou un contre-ion, Z représente un contre-ion et R représente un groupe alkyle ou alkényle ayant de 10 à 20 atomes de carbone,

9. des sels d'acide alkyle ou alkénylsuccinique ayant de 10 à 22 atomes de carbone en moyenne.

Les contre-ions des tensio-actifs anioniques mentionnés précédemment comprennent des ions métalliques alcalins tels que les ions sodium et potassium; des ions de métaux alcalino-terreux tels que des ions calcium et magnésium; l'ion ammonium, et des alcanolamines ayant 1 à 3 groupes alcanols ayant chacun 2 ou 3 atomes de carbone,

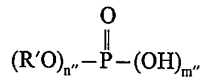
10. les tensio-actifs ester phosphoriques suivants:

N° 1: phosphates d'acide alkyle (ou alkényle):



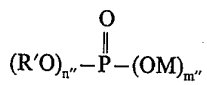
où R′ représente un groupe alkyle ou alkényle ayant de 8 à 24 atomes de carbone, n′+m′ vaut 3 et n′ vaut 1 ou 2,

N° 2: alkyle (ou alkényle) phosphates:



où R′ est comme défini ci-dessus, n″+m″ vaut 3 et n″ vaut de 1 à 3, et

N° 3: sels d'alkyle (ou alkényle) phosphates:



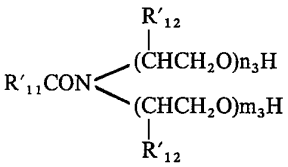
où R′, n″ et m″ sont comme défini ci-dessus et M représente Na, K ou Ca.

Parmi les composés ci-dessus, ceux ayant un pouvoir élevé de formation de complexe sont préférés. Les sels de sodium des acides alkylbenzènesulfoniques (1) mentionnés précédemment sont particulièrement préférés.

Les tensio-actifs anioniques sont utilisés en une quantité de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus particulièrement de 1 à 10% en poids.

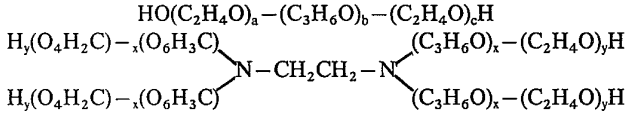
Les tensio-actifs non ioniques utilisés dans la présente invention comprennent les composés suivants:

1. des alkyl- ou alkényl-éthers de polyoxyéthylène ayant un groupe alkyle ou alkényle ayant de 10 à 20 atomes de carbone en moyenne, auxquels sont ajoutés 1 à 20 moles d'oxyde d'éthylène,
2. des alkylphényléthers de polyoxyéthylène ayant un groupe alkyle ayant de 6 à 12 atomes de carbone en moyenne auxquels sont ajoutés 1 à 20 moles d'oxyde d'éthylène,
3. des alkyl- ou alkényl-éthers de polyoxypropylène ayant un groupe alkyle ou alkényle ayant de 10 à 20 atomes de carbone en moyenne, auxquels sont ajoutés 10 à 20 moles d'oxyde de propylène,
4. des alkyl- ou alkényl-éthers de polyoxybutylène ayant un groupe alkyle ou alkényle ayant de 10 à 20 atomes de carbone en moyenne, auxquels sont ajoutés 1 à 20 moles d'oxyde de butylène,
5. des tensio-actifs non ioniques ayant un groupe alkyle ou alkényle ayant de 10 à 20 atomes de carbone en moyenne, auxquels sont ajoutés 1 à 30 moles, au total, d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène ou d'oxyde de butylène (le rapport de l'oxyde d'éthylène à l'oxyde de propylène ou à l'oxyde de butylène est de 0,1/9,9 à 9,9/0,1),
6. des alkanolamides d'acide gras supérieur de formule générale suivante et des produits d'addition d'oxyde d'alkylène de ceux-ci:



où R'_{11} représente un groupe alkyle ou alkényle ayant de 10 à 20 atomes de carbone, R'_{12} représente H ou CH_3, n_3 représente un nombre entier de 1 à 3 et m_3 représente un nombre entier de 0 à 3,

7. des esters d'acide gras/sucrose comprenant un acide gras ayant de 10 à 20 atomes de carbone en moyenne et du sucrose,
8. des monoesters de glycérol d'acide gras comprenant un acide gras ayant de 10 à 20 atomes de carbone en moyenne et du glycérol, et
9. des tensio-actifs copolymères «block» polyoxypropylène polyoxyéthylène de formules générales suivantes:

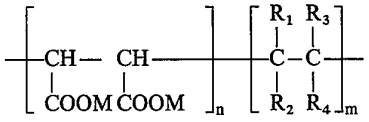


dans lesquelles a, b et c représentent chacun un nombre entier de 2 à 20, et x et y représentent chacun un nombre entier de 2 à 20.

Parmi les tensio-actifs non ioniques précités, ceux ayant une affinité élevée pour le complexe sont préférés. Les alkyl- ou alkényl-éthers (1) de polyoxyéthylène sont plus particulièrement préférés.

Le tensio-actif non ionique est utilisé en une quantité de 0,5 à 10% en poids, de préférence de 1 à 8% en poids.

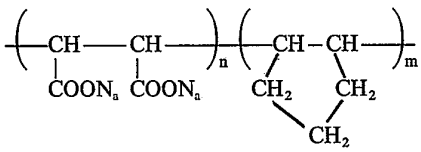
Parmi les homopolymères d'acide maléique ou d'anhydride maléique, les copolymères de ceux-ci avec des monomères copolymérisables avec eux et les sels solubles dans l'eau de ces polymères utilisés dans la présente invention, les préférés sont les homopolymères, copolymères et leurs sels ayant un poids moléculaire d'environ 1000 à 100 000, et représentés par la formule générale suivante:



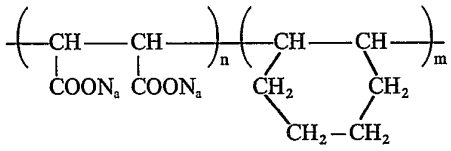
dans laquelle R_1, R_2, R_3 et R_4 représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle substitué ou non substitué (R_1 et R_3 pouvant former ensemble un noyau cycloalkyle), un groupe carboxyle ou un groupe alkoxyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone, M représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou un groupe alkanolamine, et n et m valent chacun 0 ou un nombre positif, n/m valant 1/10 à 1/30.

La formule générale ci-dessus représente non pas des copolymères «block» mais des copolymères comprenant des copolymères désordonnés («random copolymers») (et des homopolymères lorsque m vaut 0).

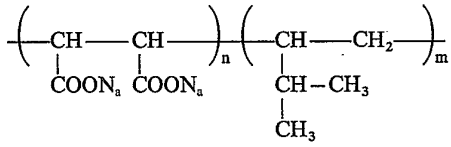
Des exemples des copolymères mentionnés précédemment comprennent les composés suivants:



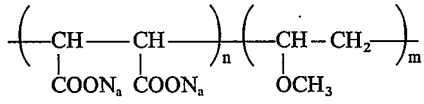
n/m = 1/1, P.M. = environ 6000



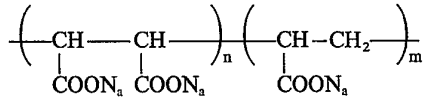
n/m = 1/1, P.M. = environ 4000



n/m = 1/1, P.M. = environ 5000



n/m = 1/1, P.M. = environ 10 000



n/m = 1/20, P.M. = environ 15 000

Parmi ceux-ci, les copolymères du cyclopentène et du cyclohexène sont particulièrement préférés. Il faut utiliser en une quantité de 0,001 à 5% en poids, de préférence de 0,05 à 1% en poids.

L'agent de traitement selon la présente invention peut en outre contenir un agent épaississant, un pigment, un colorant, un parfum, un germicide, un antiseptique, etc., si désiré.

Le reste de la composition comprend de l'eau ou un mélange d'eau et d'un solvant soluble dans l'eau.

Des exemples de solvants hydrosolubles comprennent des alcools inférieurs tels que méthanol, éthanol, propanol, isopropanol et butanol; des carbitols tels que butylmono-, -di- ou -triglycols; des cellosolves tels que méthyl-cellosolve et éthyl-cellosolve et l'acétone.

La présente invention sera maintenant illustrée en référence aux exemples suivants:

Dans les tableaux donnés ci-après, les chiffres sont donnés en terme de % en poids, excepté en ce qui concerne les taux de détersion.

Exemples 1 à 3 et exemples comparatifs 1 et 2

Les pouvoirs de détersion et la mouillabilité avec l'eau des compositions présentées dans le tableau 1 ont été examinés pour obtenir des résultats rapportés dans ce tableau 1.

Méthode du test de pouvoir détergent:

Une huile de graines de colza a été appliquée de manière uniforme à la surface d'un écran à réseau ou à mailles en polyester. L'écran à réseau a été frotté avec une éponge imprégnée de 5 g d'un détergent (5 mouvements de va-et-vient), lavé avec de l'eau et séché. Le pouvoir détergent est représenté sous la forme d'un taux de détersion calculé à partir d'une différence de poids avant et après la détersion selon l'équation suivante:

$$D \text{ (taux de détersion en \%)} = \frac{\text{poids de l'huile de graines de colza après détersion (g)}}{\text{poids de l'huile de graines de colza avant détersion (g)}} \times 100$$

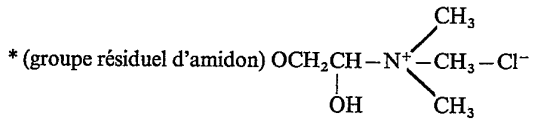
Méthode du test de mouillabilité à l'eau:

L'écran à réseau en polyester détergé comme mentionné ci-dessus a été immergé dans l'eau et retiré lentement pour déterminer la mouillabilité de celui-ci avec l'eau selon les critères suivants:

○ : mouillage complet
△ : eau partiellement repoussée
X : eau complètement repoussée

Tableau 1

Composition	Comp. Exs.		Exemples		
	1	2	1	2	3
Amidon cationique*	5	—	5	1	2
Alkyl(C_{12})benzènesulfonate de sodium	—	5	5	1	2
Alkyl(C_{12})sulfate de sodium	—	—	—	—	2
Eau (robinet)	95	95	90	98	94
Taux de détersion (%)	31	65	83	80	78
Mouillabilité avec l'eau	X	X	○	○	○~△



* (groupe résiduel d'amidon) $OCH_2CH(OH)-N^+(CH_3)(CH_3)-CH_3-Cl^-$

Exemples 4 et 5 et exemple comparatif 3

Les pouvoirs détergents et la mouillabilité avec l'eau des compositions présentés dans le tableau 2 ont été examinés pour obtenir les résultats rapportés dans ce tableau 2.

Tableau 2

Composition	Comp. Exs.	Exemples	
	3	4	5
Amidon cationique*	5	5	5
Alkyl(C_{12})benzènesulfonate de sodium	—	5	5
Polyoxyéthylène alkyléther**	5	—	3
Eau (robinet)	90	90	87
Taux de rétension (%)	72	83	96

Tableau 2 (suite)

Composition	Comp. Exs.	Exemples	
	3	4	5
Mouillabilité avec l'eau	X	○	○

* voir tableau 1,
** C_{12}, EO=8

Exemples 6 et 7 et exemples comparatifs 4 et 5

Le pouvoir de détersion et la mouillabilité avec l'eau de chacune des compositions présentées dans le tableau 3 ont été examinés et les résultats rapportés dans ce tableau 3.

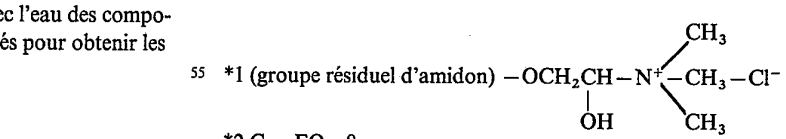
Méthode du test de l'effet antiredéposition:

400 cc d'eau du robinet et 0,1 g de charbon noir ont été placés dans un becher de 500 cc et agités avec un agitateur magnétique. L'écran à réseau en polyester détergé a été immergé dans ce mélange puis retiré lentement, et l'effet antiredéposition a été déterminé selon les critères suivants:

○ : aucune redéposition de saletés observée
△ : déposition partielle de saletés observée
X : déposition de saletés observée sur la surface entière

Tableau 3

Composition	Comp. Exs.		Exemples	
	4	5	6	7
Amidon cationique*1	**	***	5	5
Alkyl(C_{12})benzènesulfonate de sodium	**	***	5	5
Alkyléther de polyoxyéthylène*2	**	***	3	3
Cyclohexène/maléate anhydre de Na (1:1) (P.M.=4000)	**	***		0,1
Acétate de vinyle/maléate anhydre de Na (1:2) (P.M.=6000)	**	***	0,5	
Eau (robinet)	**	***	86,5	86,9
Taux de détersion (%)	68	72	96	97
Mouillabilité avec l'eau	X	△	○	○
Effet antiredéposition	X	X	○	○



*1 (groupe résiduel d'amidon) $-OCH_2CH(OH)-N^+(CH_3)(CH_3)-CH_3-Cl^-$

*2 C_{12}, EO=8
** Détergent commercial neutre (contenant un tensio-actif anionique comme constituant principal)
*** Solution de nettoyage commerciale (acide; contenant un acide organique)

Exemples 8 et 9 et exemples comparatifs 6 et 7

Chaque composition présentée dans le tableau 4 a été examinée en ce qui concerne le pouvoir détergent, la mouillabilité avec l'eau et l'effet antiredéposition, et les résultats obtenus ont été rapportés dans ce tableau 4.

Tableau 4

Composition	Comp. Exs.		Exemples	
	6	7	8	9
Amidon cationique*1	5	5	5	5
Alkyl(C_{12})benzènesulfonate de sodium			5	5
Alkyléther de polyoxyéthylène*2	10			3
Nonylphénol de polyoxy-éthylène (C_9, EO = 12)			5	
Cyclopentène/maléate anhydre de Na (1:1) (P.M. = 6000)		1	0,1	0,5
Eau (robinet)	85	94	84,9	86,5
Taux de détersion (%)	73	70	94	97
Mouillabilité avec l'eau	X	X	○	○
Effet antiredéposition	X	X	○	○

*1 voir tableau 3
*2 voir tableau 3