



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: C 09 B
C 09 D67/00
11/00

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

⑪

627 488

②① Numéro de la demande: 378/78

②② Date de dépôt: 13.01.1978

③⑩ Priorité(s): 20.01.1977 FR 77 01515

②④ Brevet délivré le: 15.01.1982

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 15.01.1982⑦③ Titulaire(s):
Dollfus-Mieg & Cie, Paris 3e (FR)⑦② Inventeur(s):
Georges Cuvelier, Lille (FR)⑦④ Mandataire:
Kirker & Cie, Genève

⑤④ Solution de colorants sublimables.

⑤⑦ La solution de colorants sublimables a pour solvant un mélange d'au moins un hydrocarbure aliphatique possédant de 1 à 3 atomes de carbone, dont au moins un atome d'hydrogène est substitué par du chlore, avec de l'hexaméthylphosphorotriamide en une quantité comprise entre 2 et 10 % en poids. Ce dernier accroît considérablement le pouvoir solvant de l'hydrocarbure chloré pour les colorants sublimables.

Ces solutions sont notamment utilisées comme encres de marqueurs et stylos à feutre destinés à la décoration d'étoffes par la méthode d'impression par transfert.

REVENDECATIONS

1. Solution de colorants sublimables, caractérisée en ce que le solvant est un mélange d'au moins un hydrocarbure aliphatique possédant de 1 à 3 atomes de carbone, dont au moins un atome d'hydrogène est substitué par du chlore, avec de l'hexaméthylphosphorotriamide en une proportion comprise entre 2 et 10% en poids de la solution.

2. Solution selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'hydrocarbure aliphatique chloré est choisi parmi le chlorure de méthylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le 1,1,1-trichloro-éthane, le dichloro-éthane symétrique, le trichloro-éthylène, le perchloro-éthylène, le 1,2,3-trichloropropane.

3. Solution selon la revendication 1, caractérisée en ce que les colorants sont choisis parmi ceux ayant une température de sublimation comprise entre 150 et 225°C.

4. Solution selon la revendication 1, utilisable comme encre pour marqueurs et stylos à feutre, caractérisée en ce qu'elle comprend un liant soluble, en une quantité telle que la viscosité reste inférieure à 20 centistokes.

5. Utilisation de la solution selon l'une des revendications 1 à 4 comme encre de marqueurs et stylos à feutre destinés à la décoration d'étoffes par la méthode d'impression par transfert.

La présente invention est relative à des solutions de colorants dispersés sublimables, et à l'utilisation de ces solutions comme encres de marqueurs ou de stylos à feutre permettant notamment de décorer par transfert à chaud des étoffes tissées ou non, ou tricotées, ou des films en certaines matières synthétiques.

L'utilisation des colorants sublimables pour la teinture ou l'impression dite par transfert à chaud ou par sublimation comme décrit par exemple dans les brevets français n° 1 223 330 et 1 334 829 est bien connue. Les solutions de colorants sublimables, qui servent de base pour la réalisation des encres spéciales de l'invention, diffèrent des solutions connues jusqu'ici en ce que les colorants utilisés sont adaptés au procédé de teinture ou d'impression par transfert ou sublimation des matières énoncées plus haut.

On sait que l'impression par transfert se réalise en imprimant par un moyen approprié, un support plan provisoire sans affinité pour les colorants sublimables, puis en mettant en contact le support avec l'étoffe et en chauffant à sec l'ensemble à une température comprise entre 120 et 250°C: le colorant se sublime ou migre et se dissout alors dans la matière synthétique.

Les supports provisoires n'ayant aucune ou que très peu d'affinité pour les colorants sublimables sont généralement des papiers en cellulose plus ou moins pure, des supports non tissés à base de cellulose, des films cellulosiques, des feuilles métalliques en aluminium ou autre métal.

Comme matières synthétiques pouvant être colorés par transfert ou sublimation au moyen des colorants sublimables, on peut citer l'acétate secondaire de cellulose, le triacétate de cellulose et plus généralement les esters de cellulose, les polyesters, les polyamides, les polymères ou copolymères acryliques ou méthacryliques ou des mélanges de ces matières entre elles ou avec des matières naturelles si ces dernières sont en proportion minoritaire ou spécialement traitées pour accepter les colorants sublimables.

Le terme «colorants sublimables» utilisé ici se réfère aux colorants qui donnent un dégorgeant important lorsqu'ils sont soumis à un test pour l'essentiel conforme à celui défini par la Norme Française NF - G 07 - 063 de Novembre 1972:

Méthode de détermination de la solidité à la chaleur sèche (à l'exclusion du repassage). Selon cette norme le matériel coloré, placé entre deux tissus blancs dont un en polyester, sauf stipulation contraire, est mis en contact serré pendant 30 secondes, sous une pression de 4 kPa $\pm$ 0,2 kPa, avec des touches ou plaques chauffantes maintenues à température donnée située entre 150°C $\pm$ 2°C et 210°C $\pm$ 2°C. La norme NF G 07 - 063 est en concordance technique avec la recommandation ISO/R 105/IV - 1968 - 2e partie, modifiée par l'Amendement ISO/R 105/IV/A, de 1972.

Les colorants sublimables qui répondent positivement à ce test, mais pour des temps de mise en contact compris entre 10 secondes et une minute, et pour des pressions comprises entre 2 kPa et 40 kPa peuvent être utilisés dans le cadre de l'invention.

Le fait que le colorant sublime au sens physique du terme ou migre dans le tissu sous une forme autre que gazeuse, n'est pas essentiel. Ce qui est fondamental c'est que le colorant passe d'un substrat à l'autre et teigne solidement ce dernier.

Les colorants sublimables appropriés correspondent en général à deux dénommés «dispersés» ou «plastosolubles» classés dans le «Color Index» édité en 1956 par la «Society of Dyers and Colourists» sous la rubrique «Disperse Dyes». Chimiquement ces colorants font partie généralement d'une des classes suivantes:

- Anthraquinoniques,
- Azoïques,
- Quinophtalones,
- Nitro-arylamines
- Styryliques.

Il est bien entendu qu'il s'agit dans la présente description et les revendications, sauf indication contraire, de substances colorantes pures sans aucune addition d'agents auxiliaires.

La S.A. Produits Chimiques Ugine Kuhlmann (P.C.U.K.) a classé les colorants dispersés sublimables en quatre classes (A. B. C. D.) en fonction de leurs courbes de sublimation sur polyester.

Ces classes correspondent à:

Classe A: maximum de rendement à une température inférieure à 220°C

Classe B: maximum de rendement à une température de 200 à 210°C

Classe C: maximum de rendement à une température de 210 à 225°C

Classe D: maximum de rendement à une température supérieure à 225°C.

Sous le terme «rendement» on entend ici l'intensité visuelle du colorant migré dans le support définitif.

Dans le cadre de l'invention, pour la réalisation d'encres pour marqueurs et stylos à feutre, pour éviter les hétérogénéités lors des transferts, on préfère des colorants dispersés des classes B et C.

Cependant, comme leur nom l'indique, les colorants dispersés sont insolubles ou très peu solubles dans l'eau et la plupart des solvants usuels. Aussi les encres habituellement utilisées sont-elles constituées par des dispersions de fines particules des colorants dans un milieu où elles sont insolubles. Cela nécessite des broyages très longs et très délicats; mais même dans ces conditions, ces encres ne peuvent être utilisées dans les marqueurs ou stylos à feutre, le feutre étant

très vite colmaté par une boue de colorants. En outre, le tampon fibreux servant de réservoir renforce encore cette action de ségrégation des particules de colorant. Dans les stylos à plume des sédimentations et des bouchages se produisent, ce qui entraîne des difficultés d'emploi et des variations de concentration en colorant au cours de l'usage.

Enfin, dans les dispersions, le colorant se trouve dans un état cristallin différent de celui dans lequel il est lorsqu'il est dissous dans la matière synthétique, ce qui a pour conséquence que la couleur du support provisoire est très différente de celle qui sera obtenue après transfert. On peut donc se heurter à de grosses difficultés d'échantillonnage.

Dans une demande de brevet d'invention antérieure, la demanderesse a déjà proposé l'utilisation d'une solution de colorants dispersés, dans laquelle le solvant est constitué d'au moins une substance organique liquide possédant au moins une fonction cétone et/ou au moins un dérivé de l'éthylène-glycol possédant au moins une fonction éther, ces liquides ayant, en cas de mélange, des points d'ébullition différents, le solvant comprenant en outre dans le cas où l'on désire un pouvoir dissolvant plus élevé, jusqu'à une proportion d'environ 30% en volume d'un éther de diéthylène glycol, d'un ester de l'acide salicylique, de l'alcool benzylique, de l'aldéhyde benzoïque ou d'un mélange d'au moins deux de ces solvants. Cependant, les proportions de ces solvants dans les mélanges sont délicates à régler en fonction du nombre, de la nature et de la concentration des colorants utilisés, ainsi que de leur tenue au stockage, leur vitesse de séchage désirée, etc.

La présente invention a pour but de remédier à ces inconvénients et concerne à cet effet une solution de colorants sublimables caractérisée en ce que le solvant est un mélange d'au moins un hydrocarbure aliphatique possédant de 1 à 3 atomes de carbone, et dont au moins un atome d'hydrogène est remplacé par un atome de chlore, avec de l'hexaméthylphosphorotriamide, en une quantité comprise entre 2 et 10% en poids de la solution.

Des encres pour marqueurs et stylographes à feutre peuvent être obtenues par incorporation de liants solubles dans les solutions définies ci-dessus.

On a trouvé que les hydrocarbures chlorés qui ont un pouvoir solvant faible de l'ordre de 2 à 5 g/l vis-à-vis des colorants dispersés, voient ce pouvoir solvant augmenter considérablement pour passer à des valeurs de 20 à 30 g/l et même 80 g/l pour certains colorants dispersés, si on leur ajoute de 2 à 10% en poids, de préférence de 3 à 6%, d'hexaméthylphosphorotriamide.

On a constaté que malgré son point d'ébullition élevé (98-100°C sous une pression de 8 mbars) l'hexaméthylphosphorotriamide, à condition que sa proportion dans le mélange ne dépasse pas 10%, se trouve absorbé par le support et ne provoque pas de diffusion de l'encre, ni des auréoles, ni l'effet de «papier gras».

Parmi les hydrocarbures chlorés on a sélectionné, en tenant compte de leur pouvoir solvant, leur prix, et leur point d'ébullition:

- Le chlorure de méthylène	Eb	39,8°C
- Le chloroforme	Eb	61,2°C
- Le tétrachlorure de carbone	Eb	76,7°C
- Le 1,1,1-trichloroéthane	Eb	74,1°C
- Le dichloroéthane symétrique	Eb	83,5°C
- Le trichloro-éthylène	Eb	87,1°C
- Le perchloro-éthylène	Eb	121,0°C
- Le 1,2,3-trichloropropane	Eb	156,0°C

La couleur des solutions de colorants comme définies ci-dessus est proche de la couleur après transfert contrairement aux suspensions. Un moyen permettant de connaître

approximativement la couleur après transfert consiste à faire une touche sur un papier et à le conserver entre deux plaques de verre pour éviter l'évaporation des solvants. La couleur reste proche de la couleur réelle tant que le colorant reste en solution.

En outre, il peut être avantageux d'utiliser des mélanges de solvants chlorés de points d'ébullition différents. De cette façon on évite que les feutres sèchent trop vite lorsqu'il sont découverts. Inversement, si le mélange contient un solvant assez volatil, c'est-à-dire ayant un point d'ébullition inférieur à environ 90°C, on évite les coulages ou l'effet de papier gras et de plus les vapeurs peuvent réimprégner les feutres lorsque, par suite d'un séjour accidentel à découvert, il a trop séché.

D'autre part, pour l'utilisation de l'encre dans des marqueurs ou des stylos à feutre, l'adjonction d'un liant n'est pas nécessaire. Cependant, si on veut assurer une bonne tenue du colorant sur certains supports provisoires tels que les feuilles métalliques ou les films, et éviter le poudrage à sec, il peut être avantageux d'utiliser un liant. Il est évident que ce liant doit être soluble dans le mélange de solvants utilisé. De plus, il ne devra pas avoir un pouvoir de rétention élevé pour les colorants dispersés, en d'autres termes, il ne doit présenter qu'une faible affinité pour ces derniers, et il est avantageux que ce liant ne soit pas fusible ou ait une température de collage supérieure à la température de transfert. En outre, dans le cas des encres pour marqueurs ou stylos à feutre, il ne faut pas que le liant augmente trop la viscosité du mélange; il est bon, pour avoir un débit normal à travers le feutre, que la viscosité de la solution reste inférieure à 20 centistokes. Cela peut être obtenu en utilisant des liants de bas poids moléculaire et en variant la quantité de liant ajouté.

On a trouvé que les liants suivants donnaient entière satisfaction. Il s'agit de:

- L'éthylcellulose, de préférence à fort degré de substitution et de basse viscosité, telle que les éthylcelluloses N4, N7, N10 ou T10 fabriquées par la Société Hercules;
- L'acéto-propionate de cellulose, tel que le CAP 504 OZ de la Société Eastman Chemical Int.
- L'éthylhydroxyéthylcellulose tel le EHEC 75 de la Société Hercules;
- Les caoutchoucs chlorés ou le polypropylène chloré tels le Parlon S ou le Parlon P de la Société Hercules;
- La colophane et ses dérivés;
- La nitrocellulose.

Pour les marqueurs et les stylos à feutre, les diverses parties constituantes doivent être inertes aux mélanges employés. On a constaté que les corps, les chapeaux et les bouchons, réalisés en métal, en polypropylène, en résines aminoplastes ou en résines phénoplastes résistent très bien aux solvants utilisés et ne sont pas teints par les solutions de colorants dispersés. Les pointes ou feutres réalisés en feutre de laine, en fibres de polyéthylène, de polyester, ou de polyamide agglomérés, résistent très bien. Les tampons réservoirs peuvent être avantageusement réalisés en feutres de laine, en feutres aiguilletés de coton, de viscose, de fibres celluloseux en pur ou en mélanges; ils peuvent être constitués de rouleaux de papier crêpe, mèches de coton, de viscose, de laine, de lin, ces rouleaux et mèches étant éventuellement gainés d'un boyau de polyéthylène ou de cellophane.

En ce qui concerne les colorants dispersés, toutes les marques commerciales de colorants dispersés pour transfert sous

forme de préparation poudre (anhydre) pour milieu solvant sont utilisables. On peut citer les marques suivantes qui ont été essayées:

- Catulia^R poudre de Produits Chimiques Ugué Kuhlmann
- Transforon U^R de Sandoz S.A.
- Resiren T^R de la Société Bayer
- Intratherm^R de Crompton et Knowles International
- Dispersol T P^R de Imperial Chemical Industries Ltd.

Le nombre de colorants disponible étant limité, les différentes couleurs d'encre désirées peuvent être obtenues par mélange des solutions des colorants de base. Pour ce faire, on peut très facilement opérer en trichromie.

L'invention est décrite plus en détail dans les exemples non limitatifs suivants, dans lesquels les pourcentages d'hexaméthylphosphorotriamide s'entendent en poids par rapport aux autres solvants présents.

Exemple 1

Afin de déterminer la solubilité, on dissout le colorant dispersé Bleu Catulia R^R (P.C.U.K.) dans du perchloro-éthylène et également dans des mélanges de perchloro-éthylène et d'hexaméthylphosphorotriamide à différents pourcentages en poids de ce dernier produit. On trouve les solubilités suivantes:

- Perchloro-éthylène pur : solubilité 3,1 g/l
- Perchloro-éthylène + 3% d'hexaméthylphosphorotriamide : solubilité 10 g/l
- Perchloro-éthylène + 5% d'hexaméthylphosphorotriamide : solubilité 22 g/l
- Perchloro-éthylène + 10% d'hexaméthylphosphorotriamide : solubilité 8 g/l

On voit que l'addition de 5% d'hexaméthylphosphorotriamide augmente considérablement la solubilité du Bleu Catulia R dans le perchloro-éthylène

Exemple 2

Afin de déterminer leur solubilité, on dissout chacun des colorants dispersés Bleu Catulia R et Violet Catulia R dans des mélanges obtenus par l'addition chaque fois de 5% en poids d'hexaméthylphosphorotriamide (appelé ci-après hexamétopol) à respectivement du chlorure de méthylène, du chloroforme, du tétrachlorure de carbone, du trichloro-éthylène et du perchloro-éthylène. On trouve les solubilités suivantes:

Mélange de solvants		Solubilité g/litre	
		Bleu Catulia R	Violet Catulia R
Chlorure de méthylène	+ 5% d'hexamétopol	25	22
Chloroforme	+ 5% d'hexamétopol	49	50
Tétrachlorure de carbone	+ 5% d'hexamétopol		22
Trichloro-éthylène	+ 5% d'hexamétopol	32	33
Perchloro-éthylène	+ 5% d'hexamétopol	22	12

On injecte les solutions obtenues après filtration dans des marqueurs constitués d'un corps et d'un chapeau en polypropylène, d'un réservoir en papier crépé, et d'une pointe en fibres de nylon agglomérées. Les marqueurs ainsi obtenus permettent d'exécuter différents dessins sur un papier couché. Après séchage ces dessins donnent de très bons transferts sur tissu polyester, le transfert étant effectué sur presse à 200°C durant 30 secondes.

Exemple 3

On dissout dans un mélange de perchloroéthylène et de 5% d'hexamétopol, des colorants dispersés de marque Catulia. On trouve les solubilités suivantes:

Colorant	Solubilité en g/litre
Jaune Catulia 2 J	53
Jaune Catulia 2 R	63
Orange Catulia 2 R	85
Rouge Catulia B	22
Rouge Catulia 2 B	50
Violet Catulia R	12
Bleu Catulia 2 R	35
Bleu Catulia R	22
Bleu Catulia B	32

Après filtration, on ajoute à ces solutions 3% en poids d'éthyl-cellulose N 4 d'Hercules. On injecte les encres obtenues dans des stylos feutre à corps en aluminium, chapeaux en polypropylène, réservoirs en fibres cellulosiques et pointes en fibres de polyéthylène agglomérées. La tenue au vieillissement de ces stylos est très bonne et ils permettent d'obtenir sur papier couché ou sur papier calque, des dessins à tracé net et sans bavures. Après transfert à 200°C pendant 30 secondes, sur tissu polyester, on obtient des nuances très corsées.

Exemple 4

Dans 100 ml d'un mélange de trichloro-éthylène + 5% d'hexamétopol, on dissout 3 g du liant CAP 504-02 de la Société Eastman Chemical International, puis:

- 3,5 g de Bleu Transforon U-2R (C.I. Disperse Blue 19)
- 1,4 g d'Orange Transforon U-RL (C.I. Disperse Orange 25)
- 0,12 g de Jaune Transforon U-2GL (C.I. Disperse Yellow 3)

On obtient ainsi, après filtration sous pression, une encre qui, injectée dans un marqueur à feutre similaire à ceux décrits dans l'exemple 2, permet de réaliser sur papier couché des dessins transférant en noir sur un support en polyester.

Exemple 5

On dissout dans 100 ml d'un mélange de perchloro-éthylène et de 5% d'hexamétopol, 3 g d'éthylcellulose N4 de la Société Hercules, puis:

- 2,5 g d'Orange Catulia 2R
- 2,5 g de Bleu Catulia 2R

Après filtration sous pression, on obtient une encre qui, injectée dans un stylo à feutre, permet de réaliser des dessins sur papier couché, ou sur film d'aluminium, transférant en brun profond sur un support en tissu polyester.

Exemple 6

On dissout dans 100 ml du mélange composé d'une partie en volume de trichloro-éthylène, une partie en volume de perchloro-éthylène et 6% d'hexamétopol, 2% en poids (par rapport au poids des composants précédents) d'éthylcellulose N4 de la Société Hercules, et ensuite encore:

- 6 g de Bleu Catulia 2 R
- 2 g de Bleu Catulia B
- 3 g d'Orange Catulia 2 R

Après filtration sous pression, on obtient une encre qui, injectée dans un stylo à feutre, permet de réaliser des dessins en noir profond sur tissu polyester à partir de papier calque comme support intermédiaire.