

Brevet N° **8 1 0 5 0**
 du **15 mars 1979**
 Titre délivré : **24 SEP. 1980**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Industrielle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête
 La Société dite : **COULTER SYSTEMS CORPORATION, 35 Wiggins Avenue, Bedford, Mass. 01730, USA** (1)

représentée par **E. Meyers et E. Freylinger, Ing. cons. en propr. ind.,** (2)
46 rue du Cimetière, Luxembourg, agissant en qualité de mandataires

dépose ce **quinze mars mil neuf cent soixante dix neuf** (3)
 à **15⁰⁰** heures, au Ministère de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Procédé d'impression lithographique" (4)

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Ferdinand Martinez, 41 Hillside Terrace, Belmont, Mass. 02178, USA (5)

2. la délégation de pouvoir, datée de **Chicago** le **24 janvier 1979**
 3. la description en langue **française** de l'invention en deux exemplaires ;
 4. **-** planches de dessin, en deux exemplaires ;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le **cinq mars mil neuf cent soixante dix neuf**
 revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) **brevet** déposée(s) en (7) **Etats-Unis d'Amérique**
 le **seize mars mil neuf cent soixante dix huit** (8)
 sous la No **887 489**

au nom de **l'inventeur** (9)
 élu domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
46 rue du Cimetière, Luxembourg (10)

solicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes
 susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à **dix-huit** mois.

Le **un des mandataires**
Ernest Meyers

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

15 mars 1979

à **15⁰⁰** heures



Pr. le Ministre
 de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes,
 p. c.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu, représenté par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

1001050

2

— : — : — : — : — : — : — : — : — : — : — : — : — : — : — : —

4

On connaît bien le domaine de l'impression lithographique. En lithographie, on utilise un modèle ou planche d'impression comportant une surface d'impression sur laquelle les zones de formation d'image sont réceptrices d'encre tandis que les zones de fond ou de non-impression sont réceptrices d'eau. Pendant l'impression, on applique une solution aqueuse dite de " mouillage " sur la surface d'impression de la planche. Cette solution mouille seulement les zones de fond réceptrices d'eau. On dépose ultérieurement ou simultanément une encre à base d'huile sur la surface d'impression de la planche, l'encre étant repoussée par les zones de fond en adhérant seulement sur les zones d'impression. On applique directement la planche d'impression sur du papier en vue de former une image par ce qu'on appelle un procédé d'impression directe ou bien, comme en lithographie en offset, on applique la planche d'impression encrée sur un blanchet en caoutchouc sur lequel l'image est formée, le blanchet étant ensuite appliqué contre une feuille de papier en vue du transfert de l'image sur celle-ci. On peut réaliser des planches d'impression lithographique par un procédé électrophotographique de formation d'image.

Habituellement, on peut préparer une planche d'impression lithographique en utilisant un élément d'impression électrophotographique conventionnel comme par exemple une plaque de sélénium. La plaque est chargée et exposée à un motif d'image. Le motif d'image est développé par attraction d'une poudre de révélateur électroscopique qui est oléophile ou réceptrice d'encre. On effectue ensuite un transfert sur une feuille réceptrice d'eau, par exemple du papier traité, de l'aluminium grainé ou un support semblable. On fait fondre le révélateur par de la vapeur de solvant ou par échauffement en vue de former ainsi des zones d'impression oléophiles.

On peut également préparer une planche d'impression lithographique en développant à l'aide d'un révélateur récepteur d'encre l'image électrostatique latente portée par une feuille pourvue d'un revêtement photoconducteur d'oxyde de zinc qui est incorporé à un liant résineux isolant.



Un revêtement de ce genre est généralement hydrofuge. Après développement, la surface de répulsion d'eau, qui reste dénudée, parmi les zones non pourvues d'image, est ensuite rendue hydrophile par application de ce qu'on appelle conventionnellement des solutions de " conversion ".

Malgré les avantages des procédés précités de préparation de planches d'impression lithographique, on rencontre certains inconvénients dans les processus conventionnels. Par exemple, dans un procédé électrostatique où on prépare une planche lithographique par transfert d'un dépôt de poudre réceptrice d'encre sur un substrat récepteur d'eau, la résolution d'image est limitée par les dimensions relativement grosses des particules de la poudre de développement et des détails d'image peuvent être perdus pendant la phase de transfert d'image de poudre. Lorsqu'on utilise une planche électrophotographique du type à liant, la planche résultante a une durée de service relativement courte, ce qui diminue le nombre des copies pouvant être réalisées à partir d'une telle planche à un nombre compris entre quelques centaines et quelques milliers. D'autres procédés nécessitent des opérations de préparation et des temps d'exposition relativement longs et ils sont coûteux.

On a proposé d'utiliser des revêtements maintenus en place physiquement et placés dans des zones sélectionnées. Cette formule n'a également pas donné des résultats satisfaisants. Il est souhaitable de disposer d'autres méthodes qui soient efficaces, rapides, peu coûteuses, etc.

Ainsi l'invention a pour but de fournir un procédé de fabrication d'une planche d'impression flexible à formation directe d'image, utilisable pour une impression lithographique en offset ou semblable à partir d'un élément électrophotographique comportant un substrat sur lequel est déposé un revêtement photoconducteur, électriquement anisotrope, sensible, de gain élevé, ledit revêtement étant réalisé par bombardement électronique, étant complètement inorganique, flexible, transparent, dense, à orientation cristalline uniforme et comportant une surface résistant à l'abrasion, le procédé consistant à charger la surface de l'élément électrophotogra-

phique dans l'obscurité, à assurer ensuite immédiatement l'exposition de la surface à une image projetée par un rayonnement en vue de former une image latente de charge sur ladite surface puis à traiter la surface avec un révélateur hydrophobe afin de développer l'image latente et de faire passer les zones ne portant pas d'image dans une condition hydrophile/oléophile, procédé caractérisé en ce qu'on dépose une solution aqueuse acide d'un agent oxydant ayant un potentiel d'oxydation supérieur à celui de l'ion chromate sur la surface de révélateur de manière que seules les zones dépourvues d'image de la surface soient rendues hydrophiles/oléophiles tandis que l'intégrité des zones pourvues d'image de la surface traitée est maintenue.

L'invention concerne également une planche d'impression fabriquée par le procédé défini ci-dessus.

L'élément électrophotographique à partir duquel la planche d'impression est formée comprend un substrat conducteur sur lequel est placé un revêtement photoconducteur inorganique. On peut utiliser un substrat flexible, par exemple en térephtalate de polyéthylène glycol. Une couche conductrice d'oxydes d'indium et d'étain, déposée par bombardement électronique sur celui-ci, peut servir de substrat conducteur, cette couche d'oxydes ayant une épaisseur d'environ 300 angstroms et les proportions de l'oxyde d'indium par rapport à l'oxyde d'étain étant d'environ 9 : 1. Cette couche conductrice agit comme un auxiliaire de charge, elle est transparente à la lumière visible et elle n'altère pas la flexibilité du substrat. On dépose sur la couche conductrice une couche de matière photoconductrice telle que du sulfure de cadmium.

Dans un exemple de réalisation, la couche photoconductrice est constituée par un dépôt de sulfure de cadmium (CdS) à forte orientation cristalline, de granulométrie uniforme, étroitement compacté et d'une épaisseur d'environ 3500 angstroms. Parmi d'autres matières photoconductrices qui ont été déposées de façon satisfaisante par le même procédé pour former l'élément convertible servant à préparer la planche d'impression utilisée dans le procédé selon

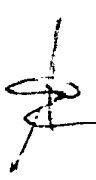
l'invention, on peut citer le sulfure de zinc (ZnS) et des mélanges de sulfure de zinc et de sulfure de cadmium. Il est possible d'atteindre des épaisseurs de 2 μ .

La première phase du procédé selon l'invention
 5 consiste à former un élément électrophotographique portant une image déposée électrostatiquement et développée en utilisant des particules de révélateur électroscopique afin de définir les zones d'impression ou hydrophobes de la planche d'impression. La couche photoconductrice développée est
 10 rincée dans un agent de dispersion clair éventuellement après la phase de développement mais elle peut aussi être pré-rincée avant le développement afin d'empêcher une absorption de particules de révélateur par les zones de fond ou de non-impression. Le dépôt formant l'image développée sur la couche
 15 photoconductrice peut être soumis ou non à une phase de fixation par fusion.

Les dépôts de particules de révélateur se trouvant sur les zones portant l'image d'impression protègent la couche photoconductrice sous-jacente contre une attaque
 20 pendant la phase suivante de conversion des zones de non-impression en une surface mouillable par l'eau. Les dépôts de particules de révélateur sont exempts de vides par lesquels la solution de conversion pourrait pénétrer et entrer en contact avec la couche photoconductrice sous-jacente. On
 25 peut utiliser des révélateurs fusibles ou à " auto-fusion ".

Les dépôts formés par les particules de révélateur constituent les zones d'impression réceptrices d'encre de la planche d'impression résultante, après la phase de " conversion " des zones de non-impression. On peut utiliser des
 30 particules de révélateur moins fortement adhérentes mais, après terminaison du processus de conversion, le revêtement protecteur constitué par les particules de révélateur est enlevé. Maintenant la couche photoconductrice sous-jacente joue le rôle de la zone d'impression réceptrice d'encre.

35 La conversion des zones de fond ou de non-impression pour leur conférer la propriété hydrophile consiste à traiter les éléments développés avec un agent oxydant acidifié tel qu'une solution aqueuse et acidifiée de permanganate de



potassium.

Le processus de conversion consiste à traiter la couche photoconductrice avec la solution aqueuse de permanganate de potassium qui a été acidifiée avec de l'acide sulfurique ou phosphorique et cette opération peut être réalisée commodément par immersion de l'élément développé. On effectue ensuite un rinçage à l'eau claire ou bien avec une solution de mouillage contenant un ion de ferrocyanure alcalin ou acidifié.

On a préparé un élément électrophotographique comportant un substrat en polyester, une couche ohmique d'oxydes d'indium et d'étain d'une épaisseur d'environ 300 angstroms déposée sur le substrat et un revêtement photoconducteur formé de sulfure de cadmium microcristallin et déposé par bombardement à haute fréquence sur la couche ohmique avec une épaisseur d'environ 3000 angstroms. On a formé une image latente électrostatique visible sur la surface du revêtement photoconducteur.

Après développement, on a chauffé la surface de la couche photoconductrice pour fixer par fusion les dépôts de révélateur.

On a préparé une solution aqueuse et acidifiée de permanganate de potassium en mélangeant des quantités égales de permanganate de potassium à 0,015 mole et d'acide sulfurique à 0,0075 mole, en vue d'établir un rapport molaire de 2 : 1 entre le permanganate et l'acide sulfurique. On a immergé l'élément développé dans la solution de permanganate et d'acide sulfurique résultante pendant quatre secondes. On a ensuite rincé l'élément.

On a alors observé que les zones superficielles exemptes d'image du revêtement photoconducteur de cet élément traité avaient été rendues réceptrices d'eau, c'est à dire avaient pris une condition satisfaisante pour l'impression lithographique. Les zones revêtues de révélateur sont restées non affectées et réceptrices d'encre. On a mesuré le pH de la solution de traitement et on a trouvé une valeur de $2,90 \pm 0,05$ à 21°C . On peut augmenter la concentration relative d'ions de permanganate dans la solution d'acide sulfurique d'un facteur au moins égal à 20 en obtenant des résultats

satisfaisants. On ne doit pas avoir un excès d'acide sulfurique libre qui soit suffisamment important pour produire une augmentation substantielle du temps nécessaire pour le traitement. Plus la concentration de permanganate est élevée, plus il se forme de bioxyde de manganèse.

On peut effectuer la préparation de la planche d'impression décrite ci-dessus dans un temps relativement court du fait que chacune des phases d'exposition, de développement, de fusion du dépôt de révélateur et de conversion nécessite seulement un temps de l'ordre de quelques secondes. En outre la couche photoconductrice se composant de la substance cristalline et complètement inorganique qui est déposée par le processus de bombardement électronique comme décrit ci-dessus est caractérisée par un haut degré de sensibilité à la lumière, ce qui permet d'effectuer l'exposition de la planche d'impression dans un appareil photographique lorsqu'on le désire puis de réaliser le développement et éventuellement le fixage par fusion. En conséquence, lorsqu'on utilise une planche lithographique réalisée conformément à la présente invention, l'opération d'impression peut commencer quelques minutes après le début de la préparation de planche.



REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une planche d'impression flexible à formation directe d'image, utilisable pour une impression lithographique en offset ou semblable à partir d'un
5 élément électrophotographique comportant un substrat sur lequel est déposé un revêtement photoconducteur, électriquement anisotrope, sensible, de gain élevé, ledit revêtement étant réalisé par bombardement électronique, étant complètement inorganique, flexible, transparent, dense, à orientation
10 cristalline uniforme et comportant une surface résistant à l'abrasion, le procédé consistant à charger la surface de l'élément électrophotographique dans l'obscurité, à assurer ensuite immédiatement l'exposition de la surface à une image projetée par un rayonnement en vue de former une image latente
15 de charge sur ladite surface puis à traiter la surface avec un révélateur hydrophobe afin de développer l'image latente et de faire passer les zones ne portant pas d'image dans une condition hydrophile/oléophile, procédé caractérisé en ce qu'on dépose une solution aqueuse acide d'un agent oxydant
20 ayant un potentiel d'oxydation supérieur à celui de l'ion chromate sur la surface de révélateur de manière que seules les zones dépourvues d'image de la surface soient rendues hydrophiles/oléophiles tandis que l'intégrité des zones pourvues d'image de la surface traitée est maintenue.
 - 25 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue la fusion du révélateur sur la surface avant le dépôt de l'agent oxydant.
 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on enlève l'image développée de la surface après le traitement avec l'agent oxydant.
30
 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'agent oxydant est un ion de permanganate.
 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications
35 1 à 4, caractérisé en ce qu'on dépose une solution aqueuse d'ions de ferrocyanure sur la surface de la couche photoconductrice après le dépôt des ions de permanganate sur ladite surface.
- 

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'acide utilisé avec l'ion permanganate est choisi dans le groupe comprenant l'acide sulfurique et l'acide phosphorique.
- 5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'ion permanganate et l'acide est d'environ 2 : 1.
8. Planche d'impression lithographique fabriquée par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, 10 caractérisée en ce qu'elle comprend un élément électrophotographique pourvu d'un substrat conducteur sur lequel est déposé un revêtement photoconducteur, sensible et de gain élevé, ledit revêtement étant formé par bombardement électronique, étant complètement inorganique, flexible, transparent, 15 dense à orientation cristalline uniformément verticale et comportant une surface résistant à l'abrasion sur laquelle sont formées des zones pourvues d'image et des zones dépourvues d'image, les zones pourvues d'image étant hydrophobes tandis que les zones dépourvues d'image sont hydrophiles.
- 20 9. Planche d'impression selon la revendication 8, caractérisée en ce que les zones d'image développées sont développées avec un révélateur hydrophobe qui adhère de façon permanente sur ladite surface.
10. Planche d'impression selon l'une des revendications 25 8 ou 9, caractérisée en ce que le revêtement photoconducteur est formé de sulfure de cadmium.
11. Planche d'impression selon la revendication 8, caractérisée en ce que les zones d'impression comprennent la surface photoconductrice.

