

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 510 770

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 82 10558**

(54) Composition sensible à l'exposition aux radiations, pour plaques lithographiques.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). G 03 C 1/68; B 41 M 1/00.

(22) Date de dépôt 15 juin 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : US, 15 juin 1981, n° 273,819.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 5 du 4-2-1983.

(71) Déposant : POLYCHROME CORPORATION. — US.

(72) Invention de : James Shelnut et Richard Cohen.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Roland Nithardt, ingénieurs conseils en Propriété Industrielle,
12, rue du 17-Novembre, 68100 Mulhouse.

La présente invention concerne le domaine des plaques lithographiques. En particulier, elle a trait à une composition à action directe, sensible aux radiations et avantageusement utilisable pour la préparation de plaques d'impression lithographiques, l'intensité de la couleur de la composition étant fortement réduite suite à une irradiation, de manière à fournir un contraste important entre les parties qui constituent l'image et les autres sur ladite plaque antérieurement à son développement, cette composition comportant au moins une résine non acide, au moins une matière tinctoriale sensible aux acides et au moins un composant à action directe qui engendre un produit acide suite à une irradiation. Cette invention concerne également un élément à action directe, sensible aux radiations, comportant un matériau support dont une ou moins des surfaces est revêtue d'une couche de la composition définie ci-dessus. L'invention concerne enfin une plaque d'impression lithographique présentant un contraste important des zones de l'image colorée avant son développement, cette plaque étant préparée à l'aide dudit élément dans lequel le matériau support est susceptible d'être utilisé comme plaque lithographique. Ces zones images sont très stables à l'humidité et aux agents de développement alcalins, et sont bien plus colorées que les parties de substrat découvertes après leur développement.

Selon la nature du revêtement sensible aux radiations utilisé, une plaque d'impression lithographique peut reproduire l'image à laquelle elle est exposée, auquel cas elle est appelée plaque à action directe, ou reproduire une image complémentaire à l'image à laquelle elle est exposée, auquel cas elle est appelée plaque à action indirecte.

Une plaque à action directe est en général une plaque sur laquelle les zones qui ne constituent pas l'image sont celles dans laquelle la composition sensible aux radiations est effectivement exposée, et de ce fait rendue davantage soluble par les agents de développement, tandis que les parties non exposées peuvent être en soi ou chimiquement durcies ou rendues oléophiliques et par conséquent réceptives à l'encre.

Il est souhaitable dans ce domaine de pouvoir préparer des plaques d'impression lithographique à action directe, pour préparer une image qui peut être aisément perçue par l'opérateur immédiatement après l'exposition, mais avant le développement, de telle manière que cet opérateur puisse voir et composer les lettres, les noms et les symboles sur chaque plaque après l'exposition et réaliser toutes les modifications qu'il juge nécessaires. Ceci ne serait pas possible si l'image n'était pas immédiatement visible après l'exposition. Cette visibilité dépend des différences d'intensité et/ou de couleur de la lumière réfléchie par les zones exposées et les zones non ex-

posées de la plaque. On connaît bien le moyen d'obtenir de telles différences, par exemple en rendant les zones qui ne font pas partie de l'image plus sombres après l'irradiation, ce qui engendre un meilleur contraste de l'image par rapport au fond. Toutefois, en général, cette façon de procéder n'est pas 5 avantageuse étant donné que le fond, c'est-à-dire la partie qui ne correspond pas à l'image, a une couleur plus intense que les parties exposées, c'est-à-dire les parties de l'image à imprimer. En fait il est préférable d'obtenir un contraste dans l'autre sens, c'est-à-dire une image dont la couleur est plus intense que celle des parties exposées ne faisant pas partie de l'image.

10 En outre, dans ce cas, l'obtention d'un contraste plus important, entre la partie image et les zones qui ne font pas partie de l'image sur la plaque développée, constitue un avantage complémentaire de cette technique.

On a tenté de réaliser une plaque d'impression lithographique à action directe, dans laquelle la partie exposée, c'est-à-dire les zones 15 non-image sont rendues moins visibles que les parties correspondant à l'image, qui gardent leur coloration originale. Ce procédé est décrit dans le brevet américain n° 3,969,118. Selon ce procédé, un ester, sensible aux radiations de l'acide sulfonique-5 du diazide-2 de naphthoquinone 1,2, est mélangé à un colorant organique et à un halogénure d'acide sulfonique-4 du diazide-2 20 de naphthoquinone 1,2.

Toutefois, ce système est très sensible à l'humidité et aux alcalins, par exemple aux agents de développement. Ainsi, bien que la différence de couleur entre les parties de l'image et les parties ne faisant pas partie de l'image augmente lorsque la concentration de l'halogénure de sulfonyl 25 augmente, la dureté de la surface d'impression décroît et est plus facilement attaquée par des agents de développement alcalins. La plaque qui en résulte ne permet pas de faire autant d'impressions que les plaques conventionnelles à contraste plus faible.

Si toutefois, le chlorure de sulfonyle est éliminé, on constate 30 que la composition se décolore partiellement avant l'exposition, ce qui aboutit à un produit dont le contraste, entre les zones exposées et les zones non exposées, est décroissant. On pense que ce résultat est dû à la présence d'un acide dans les composants de la résine ou contenu dans les résidus dus à la préparation de ces résines.

35 La présente invention se propose de pallier les inconvénients susmentionnés et permet la préparation de plaques d'impression lithographique, qui permettent d'obtenir un meilleur contraste entre les parties non exposées et les parties exposées avant le développement des plaques, et de garantir une grande stabilité de ces contrastes et par conséquent une utilisation plus

longue des plaques développées.

Un des objets de la présente invention consiste à réaliser une composition colorée stable, sensible aux radiations et à action directe qui, lorsqu'elle est soumise à une irradiation, se déteint au moins partiellement dans les zones exposées, c'est-à-dire les zones non-image .

Un autre objet de la présente invention consiste à réaliser un élément coloré stable, sensible aux radiations, à action directe, qui se déteint au moins partiellement dans les zones exposées aux radiations, c'est-à-dire les zones ne correspondant pas à l'image.

10 Un autre objet de la présente invention consiste à réaliser des plaques d'impression lithographique, sur laquelle le contraste entre les zones image et les zones ne correspondant pas à l'image est particulièrement élevé avant le développement de ces plaques, offrant une forte résistance à l'humidité et aux agents alcalins et gardant un contraste élevé après leur développement. Ces différents objets de l'invention seront décrits plus en détail en référence à la description d'une forme de réalisation préférée de la présente invention.

20 Selon l'invention, une composition colorée, sensible aux radiations et à action directe, utilisable pour la préparation d'objets ayant un grand contraste entre les zones exposées et les zones non exposées, peut être préparée en mélangeant une résine non acide avec une matière tinctoriale qui se décolore plus ou moins au contact d'un acide et un composant à action directe qui engendre des produits acides sous l'effet d'une irradiation.

25 Selon l'invention, une telle composition comprend le mélange suivant :

- I. au moins une résine non acide, sensible aux solutions aqueuses alcalines,
- II. au moins un composant à action directe, sensible aux radiations, qui engendre des produits acides sous l'effet d'une irradiation,
- 30 III. au moins une matière tinctoriale, sensible aux acides qui, lorsqu'elle est en contact avec le produit engendré par l'irradiation du composant II, se déteint au moins partiellement,

35 cette composition étant telle qu'elle se déteint au moins partiellement sous l'effet d'une irradiation.

Parmi les résines sensibles aux alcalins pouvant être utilisées dans le cadre de la présente invention, on peut citer les copolymères

d'anhydride maléique, avec les éthers d'alkyle de styrène ou de vinyle ou similaires, ou des produits de condensation à faible poids moléculaire de composés d'aryles (mono- ou poly-hydroxyles) avec des aldéhydes et des cétones, par exemple les composés appelés "novolaks". Dans le cadre de cette invention, 5 on utilisera de préférence ces résines novolaks.

Toutefois, comme mentionné précédemment, les "novolaks" du commerce contiennent des acides libres qui diminuent le contraste entre les parties exposées et les parties non exposées de l'élément recouvert de la composition selon l'invention. Une telle diminution du contraste s'observe sur 10 la plaque d'impression formée après le développement de l'élément exposé, entre la partie sombre (non exposée) des zones image et le substrat révélé au développement. On en déduit que les résines novolaks doivent être traitées préalablement pour supprimer les acides.

Pour préparer une telle résine sans acide, on peut utiliser 15 n'importe quelle résine novolak commerciale (par exemple la résine commerciale sous la marque Alnoval[®] PN 430 fabriquée par la société Hoechst) qui est traitée par un excès de base rincé et séché.

Les bases utilisables pour la préparation de résines novolaks sans acide sont bien connues par l'homme de l'art et comportent par exemple 20 des amines tertiaires organiques et hétérocycliques telles que par exemple des trialkylamines, des triéthylamines; des arylamines d'alkyle tertiaires telles que la diméthylaniline; des amines hétérocycliques tels que la pyridine et similaire qui peuvent être remplacées par des substituants non réactifs ou des mélanges de tels substituants. En pratique, on utilise de préférence la triéthylamine. 25

Les composants sensibles aux radiations et à action directe, utilisables dans le cadre de la présente invention, sont bien connus et comportent les diazo oxydes tels que les esters ou les amides aromatiques ou hétérocycliques d'acides sulfoniques ou carboxyliques de diazide de naphtoquinone. 30 tels que ceux décrits par exemple par Kosar ("Light Sensitive Systems", John Wiley & Sons, N.Y., 1965) dans le brevet américain n° 3,785,285 et dans le brevet canadien n° 602,980. Un diazo oxyde préféré est l'ester de l'acide sulfonique-5 de diazide-2 de naphtoquinone 1,2 avec le produit préparé par condensation du pyrogallol avec l'acétone. Les matières tinctoriales, 35 sensibles aux acides, peuvent être choisies parmi celles qui sont connues et qui, lorsqu'elles sont exposées à des substances acides, deviennent incolores ou ont un teinte moins intense que celle de forme basique. Ces colorants sont des colorants basiques, des phthaléines ou similaire.

39 Les matières tinctoriales, pouvant être utilisées à titre d'e-

xemple, sont commercialisées sous la marque Calco[®] Oil Blue RA (fabriqués par American Cyanamid Corp.), le vert de malachite, le jaune de naphthol, le vert Brillant, le vert de bromocrisol, le Nitrophénol-4, le pourpre de bromocrisol, le violet Cristal, le rouge S. d'Alizarine, le rouge de 5 Quinaldine, le vert de Méthyle, le rouge de Chlorophénol, l'Eosine Y, le jaune de Nitazine, le violet de Méthyle, le bleu de Bromothymol, le pourpre de Crésol-m, le jaune Brillant, le bleu de Thymol, l'acide Rosolique, le bleu de Xylenol, le rouge de Phenol, l'Eosine B, le Nitrophénol-3, le rouge de Crésol, l'orange II, la Phloxine B, la Phenolphthaleine, le bleu de Bromophé- 10 nol, la Crésolphénolphthaléine-0, le bleu de Bromochlorophénol, la Thymolphtha- léine ou similaires ou des mélanges de ces composants. Le colorant sensible aux acides utilisé de préférence est le bleu de Bromophénol.

La composition selon l'invention comporte environ 40 à 80 % de résine sans acide, environ 10 à 40 % de composants sensibles aux radiations 15 et environ 2 à 15 % de matière tinctoriale sensible aux acides, tous ces pourcentages étant indiqués en poids et basés sur le poids total de la composition sensible aux radiations.

La composition préférée comporte environ 60 % de résine sensible aux solutions alcalines exemptes d'acide, environ 30% de composants sensibles aux radiations et environ 10 % de matière tinctoriale sensible aux 20 acides.

Additionnellement, la composition peut comprendre des additifs sélectionnés parmi le groupe comportant d'autres résines et d'autres colorants, ainsi que des mélanges de ces composants.

25 Les autres résines peuvent par exemple être des polyuréthanes, des résines époxy, des résines acryliques ou similaires, ou des mélanges de ces résines. D'autres colorants, tels que le bleu Victoria, qui sont insensibles aux acides et aux bases ou des mélanges de colorants peuvent également être utilisés.

30 Comme mentionné précédemment, l'invention concerne également un élément comportant un support ou substrat revêtu, sur au moins l'une de ses surfaces, de la composition précédente. Le substrat peut être choisi parmi les matériaux connus selon l'utilisation qu'on envisage de faire de cet élément. Parmi les matériaux utilisables, on notera l'aluminium et ses alliages, un papier revêtu d'une couche métallique ou une feuille de matière synthétique ou similaire. Pour la fabrication de plaques d'impression lithographique, le support est de préférence réalisé en aluminium ou en un de ses alliages utilisables en lithographie.

35 La composition peut être appliquée sur le support à partir

6.

d'une solution par tout procédé connu dans ce domaine, par exemple par revêtement au rouleau, par revêtement au ménisque ou similaire, le solvant étant choisi parmi le groupe de produits comprenant les cétones telles que l'acétone ou la méthyléthylcétone, les amines telles que la diméthyl N,N formamide et la méthyl Cellosolve^R, les polyethers et leurs esters tels que l'acétate de méthyl Cellosolve^R et méthylisobutylcétone (MIBUC) ou similaires ou des mélanges de ces produits. On utilise de préférence un mélange comprenant environ 30 % d'éthylméthylcétone (MEC), env. 30 % d'acétate d'amyle-n (NAA), environ 20 % de méthyléthylcétone et env. 20 % d'éthyl Cellosolve^R (EC). Tous ces pourcentages sont indiqués en volume et basés sur le volume total du solvant.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'une plaque lithographique ayant un haut contraste entre la partie image et la partie constituant le fond de la plaque, constitué au moyen de l'élément sensible aux radiations tel que susmentionné, dans lequel l'irradiation des parties exposées (ne constituant pas l'image) provoque une diminution ou une suppression de la coloration par rapport aux parties non exposées qui constituent l'image, de façon à autoriser toute modification de la plaque avant l'exposition et le retrait de la couche dans les zones exposées lors du développement.

Si on le désire, la plaque développée peut être traitée ultérieurement pour augmenter sa réceptivité à l'encre dans les zones correspondant à l'image. Ce traitement ultérieur peut être effectué chimiquement ou thermiquement pour durcir les zones non irradiées d'une manière connue en soi. Les exemples ci-dessous illustrent des modes de réalisations préférées de la présente invention.

Exemple 1

A. Préparation de la résine novolaque sans acide

200 g. de triéthylamine ont été ajoutés à 100 g de résine novolaque (par exemple (ALNOVAL^R PN 430) qui ont été dissous dans 500 ml de propanol-2. Le mélange résultant a été ajouté à une solution aqueuse comportant 1 % en poids de NaCl. Le résidu précipité a été retiré par filtration, lavé, séché et moulu.

B. Composition sensible aux radiations

La composition sensible aux radiations, à action directe et sensible aux acides, a été obtenue en mélangeant la résine provenant de l'étape A à raison de

6,35 g.

Le produit de la réaction de l'acide sulfonique-5 du diazide-2 de

	naphthoquinone - 1,2 avec le produit de la condensation de l'acétone et du pyrogallol à raison de	3,30 g.
	La résine de polyuréthane	0,20 g.
	Le bleu de bromophénol	0,19 g.
5	Le vert de bromocrésol, sel de Na	0,06 g.
	Calco Oil Blue ® RA	0,06 g.

C. Elément sensible aux radiations

10,16 g. de la composition provenant de l'étape B ont été dissous dans un solvant comprenant 30% en volume de "MIBUC", 30% en volume de "NAA", 10 20% en volume de "MEC" - 20% en volume de "EC" et appliqués par trempage sur une plaque carrée de 25 cm de côté d'un alliage d'aluminium 3003, qui a été préalablement poncée et anodisée.

D. Plaque d'impression lithographique

Après séchage, la plaque revêtue du produit issu de l'étape C a été exposée aux rayons ultra-violets au travers d'un positif transparent dans une unité Berkey. La radiation a été appliquée par l'utilisation d'une lampe à halogénure de 5 KW à une distance de 91,4 cm. Après exposition, les zones non exposées étaient décolorées tandis que les zones exposées correspondant à l'image avaient une coloration bleu-vert intense. Après correction de quelques erreurs constatées, la plaque a été soumise à un traitement de développement au moyen d'un agent de développement alcalin pour retirer les zones ne correspondant pas à l'image, ce qui a permis d'obtenir une plaque d'impression lithographique de contraste élevé entre la zone image et le fond de la plaque, et présentant une grande stabilité contre les solutions aqueuses et/ou alcalines aqueuses.

25
26 La plaque résultante a été utilisée pour reproduire 100'000 impressions de bonne qualité sur une unité d'impression du type Chief ®.

REVENDICATIONS

1. Composition à action directe, sensible aux radiations et aux solutions aqueuses alcalines, comprenant un mélange de :

- 5 I. au moins une résine non acide, sensible aux solutions aqueuses alcalines,
- II. au moins un composant à action directe, sensible aux radiations, qui engendre des produits acides sous l'effet d'une irradiation,
- 10 III. au moins une matière tinctoriale, sensible aux acides qui, lorsqu'elle est en contact avec le produit engendré par l'irradiation du composant II, se déteint au moins partiellement,

15 cette composition étant telle qu'elle se déteint au moins partiellement sous l'effet d'une irradiation.

2. Composition selon la revendication 1, comprenant au moins 20 un composant sélectionné parmi le groupe consistant en d'autres résines et d'autres colorants sensibles aux matières non acides ou basiques.

25 3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans laquelle ladite résine est une résine novolak non acide, qui a été préparée par le traitement par une base d'une résine novolak contenant de l'acide.

4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle ladite base est la triéthylamine.

20 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans laquelle ledit composant à action directe, sensible aux radiations, est un diazo-oxyde.

6. Composition selon la revendication 5, dans laquelle ledit diazo-oxyde est un ester ou une amide aromatique ou hétérocyclique d'un acide sulfonique ou carboxylique de diazide de naphthoquinone.

30 7. Composition selon la revendication 6, dans laquelle ledit diazo-oxyde est un ester de l'acide sulfonique-5 du diazide-2 de naphthoquinone-1,2 et le produit de la condensation de pyrogallol avec l'acétone.

35 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans laquelle la matière tinctoriale, sensible aux acides, est sélectionnée parmi le groupe consistant en : azo, azine, l'anthraquinone et le triphényleméthyle.

38 9. Élément à action directe sensible aux radiations, comportant un support dont une surface est revêtue d'une composition correspondant à la composition selon la revendication 1.

10. Élément selon la revendication 9, dans lequel ledit support est sélectionné parmi le groupe de matériaux comportant l'aluminium et
3 ses alliages.