

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21 septembre 1983.

③0 Priorité US, 21 septembre 1982, n° 420,754.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 12 du 23 mars 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : POLYCHROME CORPO-
RATION. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Nils Eklund.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Beau de Loménie.

⑤4 Composition de revêtement sous forme d'un latex photosensible et plaque d'impression la contenant.

⑤7 Composition de revêtement sous forme d'un latex photo-
sensible et plaque d'impression la contenant; une plaque d'im-
pression développable par l'eau comporte un système photo-
polymérisable constitué d'un latex comprenant un produit réac-
tionnel polymère diazoïque soluble dans l'eau d'une diazo-aryla-
mine et d'un aldéhyde et une dispersion aqueuse cationique ou
non ionique d'un polymère insoluble dans l'eau; l'incorporation
d'un solvant organique miscible à l'eau améliore la durée de
conservation du système photopolymérisable et de la plaque
d'impression, en particulier dans des conditions très humides.

FR 2 533 227 - A1

La présente invention concerne une composition de revêtement sous forme d'un latex photosensible et une plaque d'impression la contenant.

De façon générale, l'invention concerne des systèmes photopolymérisables qui comprennent des compositions photopolymérisables qui sont des latex photosensibles formant des plaques d'impression développables à l'eau lorsqu'on en revêt des supports appropriés. Les zones d'images choisies peuvent être insolubilisées et réticulées par exposition à un rayonnement actinique et la composition dans les zones de fond non irradiées peut être éliminée par lavage avec de l'eau pour former l'image d'impression à plat désirée.

Des systèmes photopolymérisables en émulsion sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 4 186 069, n° 4 224 398 et n° 4 288 520. Dans ces systèmes, le revêtement photopolymérisable est un mélange en émulsion d'un composant polymère constitué de particules polymères insolubles dans l'eau, dans un milieu aqueux de suspension, avec un composant photosensible soluble ou dispersible dans l'eau comprenant un polymère ayant au moins deux fragments par molécule. Ces polymères sont sensibles aux rayonnements actiniques et, par formation d'un radical libre ou d'une autre espèce réticulante, ils forment une matrice de polymère réticulée qui encapsule ou emprisonne le polymère insoluble dans l'eau et le disperse. Avant le durcissement, ce système est sous forme d'une émulsion à trois phases comprenant les particules polymères insolubles dans l'eau dans le milieu aqueux de suspension avec lequel est également mélangé le polymère photosensible. Lorsqu'on applique la composition de revêtement à un support approprié, le milieu de suspension aqueux est essentiellement éliminé pour former un mélange à deux phases des particules polymères et du polymère photosensible.

On sait depuis longtemps employer des polymères insolubles dans l'eau pour former des revêtements photosensibles destinés à être employés sur des supports tels que des plaques d'impression à plat dans lesquels les polymères font partie d'une couche de système solvant utilisant des matières organiques qu'on doit chasser de la plaque, ce qui prend du temps et consomme de l'énergie, gaspille des solvants et, éventuellement, présente des dangers pour l'opérateur et l'environnement.

L'emploi de systèmes solubles dans l'eau évite généralement les inconvénients des systèmes à base organique mais ces systèmes n'ont pas une longévité important car les polymères sont solubles dans l'eau, si bien que la zone d'image présente une érosion lors de l'emploi et/ou sous l'effet de l'humidité atmosphérique. Les systèmes en émulsion des brevets précités améliorent la stabilité par rapport aux autres systèmes aqueux, mais ils demeurent caractérisés par une durée de conservation qui n'est pas optimale, en particulier dans des conditions très humides. De plus, les images fournies par ces systèmes en émulsion présentent souvent des taches qui sont inacceptables du point de vue commercial.

Un des objets de la présente invention est donc de fournir un système photopolymérisable et une plaque d'impression développable par l'eau employant un tel système qui présente des propriétés améliorées, en particulier en ce qui concerne la durée de conservation en conditions très humides. D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit.

L'invention concerne des compositions photopolymérisables et des plaques d'impression les contenant et plus particulièrement des compositions de revêtement sous forme d'un latex photosensible qui comprennent un produit réactionnel polymère diazoïque soluble dans l'eau d'une diazo-arylamine et d'un aldéhyde et une dispersion aqueuse cationique ou non ionique d'un polymère insoluble dans l'eau. Ce système contient de préférence un solvant organique miscible à l'eau qui améliore la durée de conservation de la composition, en particulier dans des conditions très humides.

La composition de revêtement photosensible de l'invention est un mélange en émulsion d'un composant en émulsion polaire cationique ou non ionique constitué de particules polymères insolubles dans l'eau dans un milieu aqueux de suspension avec un composant soluble ou dispersible dans l'eau qui est un produit réactionnel polymère diazoïque d'une diazo-arylamine et d'un aldéhyde. Le composant polymère insoluble dans l'eau en émulsion et le composant photosensible sont généralement présents en des quantités du même ordre d'importance mais qui peuvent varier dans un rapport pondéral d'environ 25/1 à 1/25, de préférence d'environ 5/1 à 1/5.

Le polymère diazoïque soluble dans l'eau employé dans l'invention est préparé selon la réaction de condensation bien connue d'une diazo-arylamine telle que la p-diazodiphénylamine et d'un aldéhyde tel que le formaldéhyde ou le paraformaldéhyde produisant la formation d'un oligomère ou d'un polymère de bas poids moléculaire. Beaucoup de ces polymères diazoïques sont commercialisés et des exemples typiques en sont le Diazo-8000 vendu par Polychrome Corporation of Yonkers, New York, qui est un sel de chlorure de zinc du produit réactionnel de la p-diazodiphénylamine et du paraformaldéhyde et le Diazo Resin n°4 de Fairmount Chemicals, qui est un produit réactionnel du chlorure de p-diphénylaminediazonium et du formaldéhyde. On préfère particulièrement le produit réactionnel de la p-diazodiphénylamine avec le paraformaldéhyde. On peut utiliser les sels de type chlorure de zinc, phosphate, sulfate et similaires ; on préfère les sels de type chlorure de zinc.

La dispersion aqueuse du polymère insoluble dans l'eau de l'invention est cationique ou non ionique soit par suite de l'emploi d'un émulsifiant, soit du fait qu'un radical cationique ou non ionique est fixé au polymère. Le polymère insoluble dans l'eau est de préférence sous forme de particules solides ayant une taille dans la gamme d'environ 10 nm à 10 µm de diamètre. En général, tout polymère qui porte un radical cationique ou non ionique ou qui peut être transformé en une émulsion avec un émulsifiant cationique ou non ionique peut être employé dans l'invention. Les polymères appropriés comprennent les homopolymères et copolymères du styrène, de l'acrylate d'éthyle, de l'acrylate de butyle, du méthacrylate d'éthyle, du méthacrylate du butyle, de l'acétate de vinyle, du chlorure de vinyle, du chlorure de vinylidène, du butadiène, du méthylstyrène, du vinyltoluène, de l'acrylate de diméthylaminoéthyle, de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de l'isoprène, du chloroprène, de l'anhydride maléique, d'acrylates d'éthylèneglycols, tels que l'acrylate de polyéthylèneglycol, des composés vinyliques aromatiques halogénés tels que le chlorostyrène et le bromostyrène, de l'éther méthylvinyle, de la vinylpyrrolidone, du polyuréthane et similaires.

Parmi les émulsifiants cationiques et non ioniques que l'on peut employer dans l'invention figurent les sels d'ammonium d'amines substituées contenant des radicaux alkyles et/ou aryles fixés

à l'azote, les sels d'alkyl- ou d'arylsulfonium, les polyéthers alkylés et alkylaryliques, les agents tensio-actifs fluorés cationiques ou non ioniques et les polyols.

Diverses émulsions cationiques et non ioniques sont commercialisées et on peut les employer dans la pratique de l'invention. Par exemple, on peut employer selon l'invention le Witcobond W-212 qui est une émulsion cationique de polyuréthane vendue par Witco. Ces émulsions correspondent aux brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 873 484 et n° 4 160 065 ; une émulsion non ionique typique est le Vondic 1310F vendu par Dainippon Inc., qui est fournie sous forme d'une émulsion de polyuréthane.

Lorsqu'on désire accroître la sensibilité du polymère diazoïque photosensible, on peut incorporer à la composition des sensibilisateurs connus. Par exemple, la composition peut contenir la cétone de Michler, la benzoïne, l'éther méthylique de la benzoïne et d'autres sensibilisateurs bien connus que l'on peut solubiliser dans l'eau à la demande par emploi d'amines, de sels d'amines, d'amines quaternaires ou de radicaux polyalcoxy.

La composition photosensible de l'invention contient généralement des stabilisants qui sont des dérivés du pyridine-N-oxyde ou d'autres composés d'ammonium quaternisés. Des exemples typiques comprennent le nicotinamide-N-oxyde, le pyridine-N-oxyde, le quinoléine-N-oxyde, le nitro-4-quinoléine-N-oxyde, le chlorure de tétraméthylammonium et le chlorure de diméthyldiallylammonium. Ces stabilisants sont présents dans une gamme des rapports pondéraux de 1/50 à 2/1, de préférence de 1/10 à 1/1 par rapport auxdits polymères diazoïques photosensibles.

Les compositions de l'invention peuvent également comprendre des agents antihalos, des colorants, des pigments, des charges, des plastifiants, des diluants, des particules réticulées et d'autres matières pour contribuer à maintenir ou pour modifier la viscosité, la plasticité et/ou la stabilité des compositions. On notera que les colorants doivent être des colorants cationiques ou non ioniques solubles dans l'eau bien que l'on puisse également utiliser des colorants anioniques ayant au plus un radical anionique.

La demanderesse a découvert que l'incorporation d'un solvant organique miscible à l'eau à la dispersion aqueuse du polymère

insoluble dans l'eau améliore la durée de conservation de la composition, en particulier dans des conditions de forte humidité. Des solvants organiques typiques que l'on peut employer comprennent le méthanol, l'éthanol, la cétone, le diméthylformamide, le méthyl-
5 cellosolve, l'acétonitrile, le dioxanne, le propanol, etc. Le solvant organique miscible à l'eau constitue généralement environ 0,1 à 75 % et de préférence environ 1 à 40 % du poids du système solvant total.

Les compositions photosensibles de l'invention peuvent
10 être appliquées à un support classique quelconque tel que de l'aluminium, du cuivre, du zinc, du magnésium, de l'acier ou une matière plastique, de façon appropriée quelconque, par exemple selon des procédés de pulvérisation, d'application au rouleau ou d'application au trempé. Après revêtement, on évapore ou sèche la phase aqueuse pour
15 éliminer l'eau ou l'eau et le solvant organique miscible à l'eau à des températures basses ou élevées avec ou sans application du vide pour laisser le polymère insoluble dans l'eau de l'émulsion et le polymère photosensible avec une petite quantité résiduelle d'eau ou d'eau et de solvant organique miscible à l'eau sur le substrat. Les zones
20 de la composition qui sont exposées à un rayonnement actinique durcissent et deviennent hydrophobes, tandis que les portions qui ne sont pas ainsi exposées demeurent hydrophiles et peuvent être éliminées par simple développement par l'eau.

Divers exemples figurent ci-après pour illustrer
25 l'invention. Dans ces exemples ainsi que dans la description et les revendications, toutes les parties et tous les pourcentages sont exprimés en poids et toutes les températures en degrés Celsius sauf indication contraire.

Exemple I

30 On prépare une composition potopolymérisable par mélange de 5,37 % d'une émulsion de polyuréthane cationique (Witcobond W-212) et de 0,64 % d'un polymère diazoïque soluble dans l'eau qui est le sel de chlorure de zinc d'un produit réactionnel de la p-diazodiphénylamine et du parformaldéhyde. La composition contient de plus 0,16 %
35 de chlorure de zinc, 0,48 % de phosphate de tris(chloro-2 éthyle), 0,16 % de nicotinamide-N-oxyde, 0,032 % de vert de méthyle, 76,6 % d'eau et 16,5 % de diméthylformamide. On revêt de la composition photo-

sensible une feuille d'aluminium grenée, anodisée et traitée avec un silicate et on laisse sécher. On expose ensuite la plaque à un rayonnement ultraviolet, on développe avec de l'eau du robinet et on gomme de façon classique. La plaque lithographique obtenue produit 30 000
5 épreuves de bonne qualité. On soumet un échantillon de la plaque ainsi obtenue portant un revêtement pesant $0,75 \text{ g/m}^2$ à un essai de conservation par vieillissement accéléré en conditions très humides par exposition à une humidité de 90 % à 38°C pendant 120 heures. La
10 plaque présente des propriétés très satisfaisantes en ce qui concerne la vitesse d'exposition, l'adhérence et le développement. Un autre échantillon soumis au même essai de conservation par vieillissement accéléré à 60°C et à faible humidité pendant 120 heures donne également des résultats satisfaisants.

Exemple II

15 On revêt le support employé dans l'exemple précédent avec une émulsion contenant 4,09 % d'une émulsion de polyuréthane non ionique (Vondic 1310F, Dainippon Inc.) et 0,66 % du même polymère diazoïque que celui employé dans l'exemple I. La composition contient
20 de plus 0,16 % de chlorure de zinc, 0,49 % de phosphate de tris(chloro-2 éthyle), 0,16 % de nicotinamide-N-oxyde, 0,25 % de Surfynol SE (Air Products Inc.), 0,04 % de Zonyl FSC (du Pont), 77,8 % d'eau et 16,4 % de méthoxy-2 éthanol (méthylcellosolve). On soumet la composition au même essai de conservation avec vieillissement accéléré que dans l'exemple I sans aucun effet négatif.

25 Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Composition de revêtement sous forme d'un latex photosensible, caractérisée en ce qu'elle comprend un produit réactionnel polymère diazoïque soluble dans l'eau d'une diazo-arylamine et d'un aldéhyde et une dispersion aqueuse cationique ou non ionique
5 d'un polymère insoluble dans l'eau.
2. Composition de revêtement sous forme d'un latex photosensible de la revendication 1, caractérisée en ce que la dispersion aqueuse cationique ou non ionique contient un solvant organique miscible à l'eau.
- 10 3. Composition de revêtement sous forme d'un latex photosensible selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle contient un stabilisant contenant un azote quaternaire.
4. Composition de revêtement sous forme d'un latex photosensible de la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle contient
15 un colorant compatible.
5. Composition de revêtement sous forme d'un latex photosensible de la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient de plus un sel de zinc.
6. Composition de revêtement sous forme d'un latex photosensible de la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère
20 insoluble dans l'eau est dispersé dans un émulsifiant cationique.
7. Composition de revêtement sous forme d'un latex photosensible de la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère insoluble dans l'eau est dispersé dans un émulsifiant non ionique.
- 25 8. Plaque d'impression présensibilisée comprenant un support portant une composition de revêtement sous forme d'un latex photosensible selon la revendication 1.
9. Plaque d'impression caractérisée en ce qu'elle comprend un support portant la composition de revêtement photosensible durcie
30 de la revendication 1 sur certaines de ses zones préalablement choisies.