(11) Numéro de publication :

0 022 033

31

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet : 05.09.84

(51) Int. Cl.³: **B 41 N** 1/08, B 41 N 1/10

(21) Numéro de dépôt : 80400982.7

(22) Date de dépôt : 30.06.80

64) Nouvelles plaques offset à surface hydrophile rendue mate par une mince couche de chrome.

(30) Priorité : 02.07.79 FR 7917153

(43) Date de publication de la demande : 07.01.81 Bulletin 81/01

Mention de la délivrance du brevet : 05.09.84 Bulletin 84/36

84 Etats contractants désignés : BE CH DE GB IT LI LU NL SE

(56) Documents cités :

EP-A- 0 012 066

DE-C- 806 315

FR-E- 82 759

GB-A- 475 902

GB-A- 640 470

GB-A- 1 172 517 CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 78, no. 10, 12 mars 1973, page 490, réf. 65302e Columbus, Ohio, US 73) Titulaire: Nouel, Jean-Marie 67 rue de Miromesnil F-75008 Paris (FR)

72) Inventeur : Nouel, Jean-Marie 67 rue de Miromesnil F-75008 Paris (FR)

74) Mandataire : de Haas, Michel et al Cabinet Beau de Loménie 55 rue d'Amsterdam F-75008 Paris (FR)

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

10

15

40

50

Description

La présente invention concerne de nouvelles plaques offset dont la surface hydrophyle a été rendue « mate » grâce à une couche mince de chrome.

On sait que les procédés de reproduction offset utilisent des plaques présentant une surface de nature hydrophile. Cette même surface doit avantageusement être mate, cette matité étant intéressante d'une part, pour faciliter le travail de contrôle au moment de l'impression et d'autre part, pour faciliter l'accrochage, sur une surface, d'une couche photosensible.

Cette matité peut s'obtenir en traitant le support de la plaque ou la surface en un matériau de nature hydrophile par des procédés qui font appel à une attaque de ladite surface, soit mécaniquement, soit chimiquement, soit électrochimiquement

On a de plus largement décrit l'utilisation du chrome pour la réalisation de la surface hydrophile d'une plaque offset. Les couches de chromes employées présentent des avantages notables en ce qui concerne leur dureté, leur hydrophilie et éventuellement leur aspect. En effet, ces couches de chrome peuvent présenter une surface mate. Pour obtenir électrochimiquement une couche de chrome à surface mate, on connaît deux procédés, l'un consistant à utiliser un bain électrolytique à basse température (5 à 8 °C par exemple) et l'autre consistant à utiliser un bain électrolytique à température inférieure à la normale (25 à 35 °C) mais en réalisant une interruption du courant électrique pendant que l'on effectue ledit dépôt. Mais dans tous les cas connus la couche de chrome (à surface brillante ou mate) qui doit jouer le rôle de couche aquaphile des plaques offset doit avoir une épaisseur notable (nettement supérieure à 1 micromètre et généralement de 1,5 à 2,8 micromètres).

Ainsi, par exemple, le GB-A-1 172 517 décrit une plaque dont le substrat est en cuivre ou en laiton; ce substrat étant recouvert d'une couche spongieuse de chrome, elle même recouverte d'une couche photosensible encrophile. Compte tenu des propriétés du cuivre et du laiton, le spécialiste sait que la couche de chrome déposée est nécessairement d'une épaisseur supérieure à 1,5 micromètre (épaisseur explicitée dans ledit brevet).

On a déjà suggéré que l'on pourrait éventuellement déposer sur des supports, des couches hydrophiles de chrome d'épaisseur inférieure à 1 micromètre. Mais compte tenu des exemples fournis, les spécialistes savent bien que les couches très minces préconisées ne peuvent jouer leur rôle de couches dures aquaphiles car elles se rayent trop facilement et sont souvent poreuses laissant ainsi apparaître une surface sous jacente aux propriétés inacceptables dans la reproduction offset. C'est ce que l'on décrit notamment dans le BE-A-779 229 où, de plus, la couche de chrome oxyde de chrome utilisée comme surface aquaphile est de nature brillante donc ne permet

pas un accrochage suffisant d'une couche photosensible.

Il a été trouvé, et c'est là l'objet de la présente invention, qu'il est possible de rendre mate la surface d'un matériau hydrophile brillant, utilisable comme surface hydrophile d'une plaque offset, en déposant sur cette surface une couche d'épaisseur inférieure à 1 micromètre et de préférence inférieure à 0,5 micromètre de chrome mat et poreux.

L'invention concerne donc des plaques offset à surface hydrophile métallique et à surface encrophile obtenue à partir d'une couche photosensible imprimante, comportant un support acier présentant une surface hydrophile brillante et lisse caractérisées en ce que ladite surface hydrophile brillante est au moins partiellement recouverte d'une couche de chrome mat et poreux ayant une épaisseur inférieure à 1 micromètre.

L'invention consiste à déposer sur une surface présentant des propriétés hydrophiles utilisables au sens de l'offset, une très mince couche de chrome mat, dont on acceptera la porosité et la fragilité relatives précisément parce que la surface sous-jacente est hydrophile et encrophobe, mais que l'on utilisera pour rendre « mate » la surface du matériau final.

Les surfaces hydrophiles que l'on peut rendre « mate » en utilisant l'invention sont toutes les surfaces qui, à ce jour, ont été considérées comme des surfaces hydrophiles utilisables dans les plaques offset.

Ainsi, on peut « mater » à l'aide d'une couche mince de chrome des surfaces brillantes ou semi-brillantes de matériaux durs tels que l'acier inoxy-dable, l'étain-nickel, le chrome lui-même, les surfaces chrome-oxyde de chrome (dont on revêt l'acier pour certaines boîtes de conserves), le nickel-phosphore, les alliages d'étain et les alliages de nickel.

On peut ainsi éventuellement « mater » des surfaces de matériaux brillants plus mous tels que le zinc ou l'étain; cependant, étant donné le caractère « mou » de ces métaux (notamment de l'étain) il est alors souhaitable de ne mater que la surface de couches d'étain minces (c'est-à-dire d'épaisseur nettement inférieure à 1 micromètre qui sont déposées sur une surface dure).

Pour obtenir un dépôt mat de chrome selon l'invention, on utilise les techniques électrochimiques connues impliquant soit l'emploi d'un bain froid soit l'emploi d'une coupure de courant lors du dépôt. Cependant, on a noté que l'on pouvait obtenir directement le dépôt de chrome mat en utilisant pour les bains une température inférieure à la normale (25-35 °C) et sans coupure de courant, lorsque le dépôt de chrome est réalisé sur une surface de chrome ou d'étain.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

Exemple 1

On utilise une plaque en acier inoxydable

20

25

30

40

45

d'épaisseur 35/100 présentant une surface brillante. Cette plaque est dégraissée en anode, rincée puis immergée dans un bain de chrome classique (250 g/l d'anhydride chromique et 2,5 g d'acide sulfurique par litre-température 28°). La plaque est reliée à la cathode ; le courant (15^A d_{cm}²) est mis 15 secondes après l'immersion de la plaque et est maintenu jusqu'à ce que le dépôt de chrome ait atteint 0,3 micromètre d'épaisseur avec une coupure de courant 15 secondes après le début du dépôt de chrome.

On obtient une plaque d'aspect mate. La plaque est recouverte d'une couche (épaisseur environ, 1,8 micromètre) photosensible imprimante du commerce (PCAS). Après séchage (3 mn à 45 °C et 5 mn à 85 °C) la plaque est prête.

La plaque est ensuite utilisée comme connu dans les procédés offset : insolation, enlevage des parties solubles, gommage etc...

La plaque est alors utilisée sur machine offset. On a constaté :

- que la couche imprimante est parfaitement accrochée sur la surface de chrome mat,
- que les parties hydrophiles mises à nues sont bien encrophobes.

Au bout de 60 000 feuilles tirées, on a constaté que le chrome mat avait été rayé par un objet dur contenu dans le papier; cette rayure laissait apparaître l'acier inoxydable mais le tirage n'en n'a pas été affecté.

Exemple 2

On prend une plaque en acier qualité offset de la Société USINOR épaisseur 35/100.

Aprés dégraissage, rinçage, décapage rinçage on dépose sur les deux côtés de la plaque une épaisseur de 0 micromètre 6 de chrome brillant et dur dans un bain composé ainsi:

250 gr/l anhydride chromique, 2 g/l d'acide sulphurique, T°-45° densité-15^A d_{cm}².

Sur ces deux faces, la plaque est ainsi recouverte d'une couche lisse, dure et brillante de chrome qui lui fournira une bonne protection durant les manipulations.

On immerge alors cette plaque dans un bain électrolytique de chrome de composition identique à celle du bain décrit ci-dessus mais on opère à une température de 28 °C et on dépose, sous 30 A par décimètre carré, sur une seule des faces de la plaque, une épaisseur de chrome mat de 0,4 micromètre.

On obtient ainsi une plaque protégée sur toutes ses faces par une couche de chrome lisse et qui comporte, sur une de ses faces, une surface de chrome mat utilisable en offset. On dépose ensuite sur la surface mat une couche photosensible imprimante et on obtient une plaque offset prête à l'emploi.

Exemple 3

On utilise comme plaque de départ, une plaque en acier chromé commercialisé par la Société SOLLAC.

Après dégraissage à chaud (65 °C) dans un bain de carbonate de sodium (100 g/l), la plaque étant en cathode, la plaque est introduite dans un bain de chrome en vue de réaliser, sur une de ses faces, le dépôt d'une couche mince (0,3 micromètre de chrome mat).

On a réalisé des essais analogues en utilisant comme produit de départ :

- une plaque en acier (35/100 d'épaisseur) de la Société USINOR sur laquelle on a déposé au préalable une couche de 0,9 micromètre d'alliage étain-nickel, une plaque en acier étamé (épaisseur 35/100, référence EL commercialisée par la Société « LE FER BLANC ») ayant 2,8 g d'étain au mètre carré sur chacune de ses faces.
- une plaque en acier de 35/100 dont la surface a été sablée ; sur telle plaque le dépôt de chrome mat selon l'invention (épaisseur inférieure à 1 micromètre) peut être réalisé sans utilisation d'une coupure de courant pendant l'électrolyse.
- une plaque en acier (35/100 d'épaisseur) de la Société USINOR sur laquelle on a déposé des deux côtés de la plaque un chrome 0,6 micromètre du type micro-craké fourni par les établissements WALBERG référence W.S.A. 2300 et travaillant à 42°. Ce type de chrome a une excellente résistance à la corrosion.
- une plaque en acier (35/100 d'épaisseur) de la Société USINOR sur laquelle on a déposé des deux côtés de la plaque un chrome crack-free 0,6 micromètre d'épaisseur des établissement WALBERG référence W.S.A. 2650 et travaillant à 65°. Ce type de chrome a une excellente résistance à la corrosion.

Toutes les plaques ainsi préparées se sont révélées de bonnes plaques offset aptes, sans cuisson de la couche photodurcie, à réaliser plus de 40 000 tirages.

Revendications

- 1. Plaques offset à surface hydrophile métallique et à surface encrophile obtenue à partir d'une couche photosensible imprimante, comportant un support acier présentant une surface hydrophile brillante et lisse caractérisée en ce que ladite surface hydrophile brillante est au moins partiellement recouverte d'une couche de chrome mat et poreux ayant une épaisseur inférieure à 1 micromètre.
- 2. Plaques selon la revendication 1 caractérisées en ce que ladite couche de chrome a une épaisseur inférieure à 0,5 micromètre.
- 3. Plaques selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisées en ce que ladite surface hydrophile est formée d'acier inoxydable, d'étain-nickel, de chrome, de chrome-oxyde de chrome, de nickel-

3

65

5

10

15

phosphore, d'alliage d'étain ou d'alliage de nickel.

or nickel alloys.

Claims

- 1. Offset printing plates with a metallic hydrophilic surface and an ink-accepting surfaces obtained from a photosensitive printing layer, comprising a steel support having a shiny and smooth hydrophilic surface, characterized in that said shiny hydrophilic surface is at least partly coated with a dull and porous layer of chromium, said layer having a thickness less than one micrometer.
- 2. Plates according to claim 1, characterized in that said layer of chromium has a thickness less than 0.5 $\mu \mbox{.}$
- 3. Plates according to claims 1 and 2, characterized in that the said hydrophilic surface is in stainlesss steel, nickel-tin, chromium, chromium-chromium oxide, phosphorous nickel, tin alloys,

Ansprüche

- 1. Offsetplatten mit einer hydrophilen Mettalloberfläche und einer druckfreundlichen Oberfläche aus einer druckenden fotosensiblen Schicht, welche einen Stahlträger mit gläzender und glatter hydrophiler Oberfläche aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophile glänzende Oberfläche zumindest teilweise mit einer matten und porösen Chromschicht von einer Dicke von weniger als 1 µm überzogen ist.
- 2. Platten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Chromschicht eine Dicke von weniger als $0.5~\mu m$ aufweist.
- 3. Platten nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophile Oberfläche aus rostfreiem Stahl, Zinn-Nickel, Chrom, Chrom-Chromoxid, Nickel-Phosphor, aus einer Zinnlegierung oder Nickellegierung gebildet ist.

25

20

30

35

40

45

50

55

60