11) Numéro de publication:

0 028 180 A1

12		
(12)		

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21)	Numéro de dépôt: 80401461.1	⑤ Int. Cl.³: ■
-----	------------------------------------	----------------

(22) Date de dépôt: 13.10.80

① Demandeur: Nouel, Jean-Marie, 67 rue de Miromesnil, F-75008 Paris (FR)

41 N 1/08, B 41 N 1/10

43 Date de publication de la demande: 06.05.81 Bulletin 81/18

20.11.79 FR 7928622

Priorité: 15.10.79 FR 7925605

- Inventeur: Nouel, Jean-Marie, 67 rue de Miromesnil, F-75008 Paris (FR)
- Etats contractants désignés: BE CH DE GB IT LI LU NL
- Mandataire: Combe, André et al, CABINET BEAU DE LOMENIE 55 rue d'Amsterdam, F-75008 Paris (FR)
- Plaques offset comportant une couche aquaphile constituée d'un alliage d'étain-cuivre et plus particulièrement de spéculum.
- ⑤ La présente invention concerne de nouvelles plaques offset caractérisées en ce qu'elles présentent une surface aquaphile en un composé bimétallique contenant de 40 à 90 % en poids d'étain et de 10 à 60 % en poids de cuivre.

EP 0 028 180 A1

Plaques offset comportant une couche aquaphile constituée d'un alliage d'étain-cuivre et plus particulièrement de spéculum.

La présente invention concerne de nouvelles plaques offset comportant comme couche aquaphile un alliage d'étaincuivre et plus particulièrement du spéculum.

On a déjà décrit le caractère aquaphile des 5 surfaces d'étain et l'utilisation potentielle de ces surfaces dans la réalisation des plaques offset. Mais dans la pratique les plaques offset de ce type (c'est-à-dire avec une couche aquaphile constituée par de l'étain) n'ont jamais été commercialisées parce que :

- d'une part, il est apparu difficile d'accrocher, sur les surfaces
 d'étain habituellement commercialisées, les couches encrophiles nécessaires,
 - d'autre part, l'étain se raye trop aisément par suite d'une dureté insuffisante.

La présente invention concerne des plaques

15 offset présentant un support en acier et une surface aquaphile à base
d'étain permettant de résoudre tout ou partie des difficultés rencontrées jusqu'à ce jour dans cette utilisation de l'étain.

Il a été trouvé que, parmi les métaux que l'on peut incorporer à l'étain pour lui conférer une plus grande dureté 20 superficielle, le cuivre est le métal préféré. Et il a été trouvé :

- d'une part, que les composés bimétalliques étain-cuivre contenant jusqu'à environ 45 à 55 % de cuivre peuvent très facilement être déposés sous forme de couches mates, ou semi-mates,
- d'autre part, que malgré le caractère encrophile connu du cuivre les composés bimétalliques étain-cuivre contenant jusqu'à environ 45 à 60 % de cuivre conservent le caractère aquaphile et encrophobe de l'étain,
 - qu'enfin parmi les composés bimétalliques étain-cuivre utilisables le spéculum constituait le produit préféré de l'invention.

Le spéculum est un alliage connu qui est à base de cuivre et d'étain et qui peut comporter selon les auteurs environ 60 à 55 % de cuivre et environ 40 à 45 % d'étain. Cet alliage a été essentiellement utilisé jusqu'à ce jour pour réaliser des surfaces d'objets divers dans lesquels on mettait en oeuvre la dureté

superficielle, l'inaltérabilité et également l'aspect du produit (c'est-à-dire sa teinte).

La présente invention concerne donc les plaques offset présentant une surface aquaphile à base d'un alliage d'étain5 cuivre comportant de 40 à 90 % en poids d'étain et de 10 à 60 % en poids de cuivre et plus spécialement les plaques offset présentant une surface en spéculum.

Lorsque les surfaces aquaphiles selon l'invention sont des surfaces bimétalliques étain-cuivre elles peuvent com-10 porter un troisième constituant choisi parmi le zinc, le cobalt, le nickel et le cadmium. Ce troisième composé est présent en quantités relativement faibles, inférieures à 20 %, et de préférence inférieures à 5 %.

Mais l'alliage préféré utilisé selon l'invention est le spéculum. Cet alliage possède en effet toute une série 15 de propriétés hautement souhaitables dans l'emploi dudit alliage sur des plaques offset; ces propriétés sont essentiellement :

- une dureté superficielle suffisante pour l'application visée,
 - un aspect de surface (matité) appréciable
- une bonne compatibilité avec les couches métalliques et éventuellement organiques que l'on peut employer dans l'application visée,
 - une résistance remarquable aux solutions de morsures généralement utilisées dans cette industrie,
- 25 un potentiel qui est voisin de zéro,
 - et une aptitude certaine à "prendre l'eau" et à repousser l'encre.

La couche de spéculum aquaphile peut être 30 utilisée de deux façons :

a) On peut tout d'abord l'utiliser comme couche aquaphile c'est-à-dire comme couche qui, lors de l'emploi de la plaque pour effectuer les impressions, prendra l'eau et "ne prendra pas l'encre". Pour réaliser une plaque offset de ce type la couche de spéculum, déposée sur un support convenable, sera recouverte, grâce à des moyens connus, par une couche d'un métal (ou d'un alliage)

encrophile connu (par exemple du cuivre) ou par une couche d'une résine photosensible également connue.

b) Mais on peut également et de préférence utiliser cette couche de spéculum comme sous-couche d'une couche métallique aquaphile. Ainsi on pourra déposer sur la couche de spéculum une couche de chrome ou une couche d'étain-nickel. Dans une telle réalisation la couche qui, lors de l'emploi de la plaque pour effectuer les impressions, prendra l'eau ne sera pas la couche de spéculum mais la couche aquaphile qui la recouvre. Cependant le caractère aquaphile de la couche de spéculum pourra, même dans une telle application, avoir une importance très grande car il sera possible de déposer, sur ladite couche de spéculum, une couche très mince de métal aquaphile. On conçoit en effet que, même dans l'hypothèse où la couche de métal aquaphile superficiel serait soit "poreuse" soit imparfaite, le caractère aquaphile de cette partie de la surface de la plaque offset serait assuré. Dans cette deuxième possibilité d'utilisation où le spéculum est utilisé comme souscouche d'une couche métallique aquaphile, on apprécie également d'une part la propriété du spéculum de pouvoir avoir un aspect mat (aspect qui se retrouve à la surface de la couche métallique aquaphile déposée sur le spéculum) et d'autre part la propriété du spéculum de résister aux solutions de morsures utilisées notamment lors de l'emploi des plaques bimétalliques.

10

15

20

25

30

35

Pour réaliser une plaque offset de ce type la couche de spéculum, déposée sur un support convenable, sera recouverte grâce à des moyens connus d'une couche métallique aquaphile (par exemple chrome ou étain-nickel) et ladite couche aquaphile sera elle-même revêtue d'une couche d'un métal encrophile et/ou d'une couche de résine photosensible.

Bien que les alliages aquaphiles selon l'invention, et notamment le spéculum, peuvent être déposés et s'accrocher fermement sur de nombreuses surfaces il est particulièrement intéressant de mettre en oeuvre la présente invention en utilisant, comme support, du fer-blanc c'est-à-dire du fer (ou de l'acier) dont la surface a été recouverte d'une très mince couche d'étain ou d'un alliage à base d'étain. Un tel matériau (fer-blanc) est couramment utilisé notamment dans l'industrie de la conserve.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent

l'invention.

Exemple 1. Dépôt de spéculum.

- 1) Bain électrolytique pour le dépôt du spéculum.
- Des bains d'électrolyse actuellement connus pour le dépôt du spéculum sont décrits dans la littérature; leurs principales caractéristiques sont les suivantes :
 - a) composition (moyenne)

étain 40 g/l

10 cuivre 8 g/1 cyanure libre 16 g/1 soude caustique libre 15 g/1.

b) conditions opératoires

On opère à une température de l'ordre de 65°C;

- 15 les anodes sont d'une part en cuivre électrolytique et d'autre part en étain pur; chaque anode est alimentée en un circuit particulier qui est pour le cuivre de 2 à 3 volts avec un ampérage de 0 A,62 par dm² et pour le circuit d'étain de 3 à 5 volts avec un ampérage de 1^A,8 ampères par dm². La vitesse de dépôt du spéculum dans ces
- 20 conditions est d'environ 3 microns en 5 minutes.

2) Plaque

Sur une plaque en acier USINOR on dépose, après dégraissage, rinçage, décapage et à nouveau rinçage, une couche de 3 microns d'épaisseur de spéculum (58 % en cuivre et 42 % en étain)
25 en utilisant le bain décrit ci-dessus; la couche de spéculum a une apparence mate et laiteuse.

Après rinçage et séchage le spéculum est recouvert de 1,8 micron environ d'une couche sensible imprimante (couche PR12 de la Société PCAS) sur une tournette tournant à envi30 ron 80 tr/min. On sèche la couche pendant 5 min à l'air chaud puis dans une étuve.

Après insolation la plaque est développée avec le révélateur correspondant à la couche sensible utilisée. Les parties solubles sont éliminées mettant ainsi des parties de spéculum à nu.

35 Après rinçage l'excès d'eau est chassé avec une raclette et on répand sur la plaque pendant 2 minutes une solution à 3 % d'acide phosphorique. Puis, après rinçage et séchage, la plaque est gommée.

Cette plaque utilisée sur machine n'a graissé à aucun moment et était encore utilisable après plus de lo.000 exemplaires.

Exemple 2. Dépôt de spéculum

Selon la même technique que celle décrite cidessus (pour ce qui concerne le dépôt de la couche de spéculum) on a réalisé les plaques suivantes :

A) Acier (support)

Spéculuml, 9microns (couche hydrophile)

10 Couche sensible imprimante

B) Acier (support)

Spéculum 2,5 microns (couche hydrophile)

Cuivre 0,09 micron (couche intermédiaire de protection)

Couche sensible imprimante

15 C) Acier (support)

Spéculum 2,5 microns (couche hydrophile)

Cuivre 2,5 microns (couche encrophile)

D) Acier (support)

Spéculum 1,5 microns (couche intermédiaire)

20 Chrome 0,5 micron (couche hydrophile)

Couche sensible imprimante

E) Acier (support)

Spéculum l microns (couche intermédiaire)

Chrome 1 micron (couche hydrophile)

25 Cuivre 0,09 (couche intermédiaire)

Couche sensible imprimante.

On peut, dans les plaques A, B, C, D et E, remplacer le support en acier par un support en acier inoxydable ou en fer-blanc (c'est-à-dire en acier recouvert d'une mince couche d'étain) ou par un support en aluminium convenablement traité comme

30 d'étain) ou par un support en aluminium convenablement traité comme, par exemple, par étamage.

Dans les plaques D et E la couche hydrophile (chrome) peut être remplacée par une autre couche métallique hydrophile telle que, par exemple, une couche d'étain-nickel.

Les épaisseurs de la couche de spéculum peuvent être très variables selon les conditions (support, fonction de la couche de spéculum...); on peut ainsi, dans le cas de couche intermédiaire notamment, avoir des couches d'épaisseur aussi faible que 0,005 micron et avoir des couches jusqu'à 5 microns d'épaisseur au-delà de laquelle n'apparaît aucun gain appréciable des propriétés. Exemple 3

A l'aide d'un bain connu à base de cyanure, de cuivre et d'étain (bain contenant également notamment des pyrophosphates de potassium et du cyanure de potassium) on a déposé sur une plaque en acier à surface satinée un alliage contenant environ 60 % d'étain et 40 % de cuivre.

La surface obtenue est parfaitement hydrophile et encrophobe et la plaque peut être utilisée comme plaque offset (après enduction par une couche photosensible convenable).

Exemple 4

Selon la même technique du dépôt électrolytique on a revêtu des plaques d'acier à l'aide de composés bimétalliques étain-cuivre.

On a mesuré d'une part la dureté de la couche obtenue et d'autre part le caractère hydrophile (+) de ladite couche.

Les résultats sont présentés dans le tableau

20 ci-après:

10

	Composition de	la couche	dureté	aquaphile
	Sn	Cu		
	90	10	63	+
	80	20	106	+
25	70	30	218	+
	60	40	374	+
	50	50	436	+
	40	60	520	+

Il semble que, compte tenu de ce que le carac-30 tère aquaphile de la couche bimétallique doive être très net et très sûr, on puisse utiliser des alliages Cu-Sn contenant jusqu'à environ 40 % en poids d'étain.

REVENDICATIONS

- 1. Nouvelles plaques offset caractérisées en ce qu'elles présentent une surface aquaphile en un composé bimétallique contenant de 40 à 90 % en poids d'étain et de 10 à 60 % en poids de cuivre.
- Nouvelles plaques selon la revendication l, caractérisées en ce que ladite surface aquaphile peut comporter jusqu'à 20 % en poids d'un autre métal choisi parmi le zinc, le cobalt, le nickel et le cadmium.
- 3. Nouvelles plaques selon la revendication 1,
 10 caractérisées en ce que ladite surface est en spéculum.
 - 4. Nouvelles plaques selon la revendication 3, caractérisées en ce que la couche en spéculum est utilisée comme sous-couche d'une couche métallique aquaphile, de préférence une couche de chrome ou une couche d'étain-nickel



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

Et 50 40 1401

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. C), 33	
Catégorie	Citation du document avec indica pertinentes	ation, en cas de besoin, des parties	Revendica- tion concernée	B 41 % 1 98
	DE - U - 1 965	231 (C. SCHWARZ)	1,3,4	1,/10
	* résumé *			
		para sau		
	NL - C - 58 534	(W.A. BOEKELMAN)	1,2	
	* revendicatio	ns *		
	& BE - A - 425	188		
		see was		
A	FR - A - 2 417	795 (RHONE POULENC GRAPHIC)	4 و 1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
	* revendicatio	ns *		B 41 N 1/08 1/10
		uan maa		C 22 C 9/02
A	FR - A - 2 098	784 (KODAK PATHE)	1,2	
	* revendicatio	ns *		
A	DE - C - 243 66	3 (W. BORCHERS)	2	
	* revendicatio	ns *		
A	FR - A - 498 50	8 (A.G. MUMFORD)	2	CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
	* revendicatio	ns *		X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique
		منت لؤل سؤر بين ، در		O: divulgation non-ecrite P: document intercalaire
				T: théorie ou principe à la base
				de l'invention E: demande faisant interférence
				D: document cité dans la demande
				L: document cité pour d'autres raisons
	Le present rapport de recherc	he a été établi pour toutes les revendication	ons	&: membre de la même famille document correspondant
leu de la	recherche I	Date d'achevement de la recherche	Examinate	ur
	ia Haye	2: 61 (081	R	ASSCHAERT