

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **84810115.0**

⑤① Int. Cl.³: **B 41 M 5/12**

㉔ Date de dépôt: **07.03.84**

③① Priorité: **16.03.83 CH 1443/83**

⑦① Demandeur: **SICPA HOLDING S.A., Hauptstrasse 8,
CH-8750 Glarus (CH)**

④③ Date de publication de la demande: **26.09.84**
Bulletin 84/39

⑦② Inventeur: **Amon, Albert, 26, Avenue Secrétan,
CH-1005 Lausanne (CH)**
Inventeur: **Weil, Roger, 20, Avenue Valmont,
CH-1010 Lausanne (CH)**

⑧④ Etats contractants désignés: **BE DE FR GB IT SE**

⑦④ Mandataire: **Roth, Pierre et al, PIERRE ARDIN &
CIE 22, rue du Mont-Blanc, CH-1201 Genève (CH)**

⑤④ **Encre désensibilisante pour impression en offset humide.**

⑤⑦ Un composé nucléophile alcanoylé est ponté sous forme de polyuréthane par un dérivé polyisocyanate ou sous forme de polyester par un dérivé polyacide.

On obtient ainsi une encre désensibilisante pour impression en offset humide sur une surface acceptrice d'un ensemble autocopiant chimique.

Encre désensibilisante pour impression en offset humide

L'invention a pour objet une encre désensibilisante pour impression en offset humide sur une surface acceptrice d'un ensemble autocopiant chimique, comprenant au-moins deux feuilles superposées dont les faces en regard présentent, l'une un enduit électrophile accepteur, et l'autre un enduit nucléophile susceptible de produire une réaction chromogène avec ledit enduit électrophile accepteur.

Par le brevet anglais N° 1.433-469, on connaît déjà des encres désensibilisantes contenant du polypropylène glycol de poids moléculaire compris entre 400 et 5000 permettant d'imprimer en typographie, flexographie ou héliographie la surface acceptrice d'un ensemble autocopiant et d'empêcher ainsi toute formation colorée dans les zones ainsi imprimées, lors d'une écriture ou frappe subséquente sur l'ensemble autocopiant.

Comme indiqué dans le brevet anglais N° 1.525.269, la titulaire du brevet anglais N° 1.433.469 n'avait toutefois pas réussi à formuler une encre à base de polyalkylène glycol permettant d'imprimer en offset humide la surface acceptrice d'un ensemble autocopiant chimique.

Comme décrit dans le brevet suisse N° 628.288, la titulaire de la présente invention a réalisé une encre désensibilisante, à base de polyalkylène glycol ou d'autre composés nucléophiles alcanoxylés de poids moléculaire élevé, permettant d'imprimer la surface acceptrice d'un ensemble autocopiant chimique par impression en offset humide, à la suite d'une alcanoxylation à un degré tel que leur équilibre hydrophile-lipophile (HLB) soit compris entre 2 et 9 afin de permettre, d'une part, un transfert continu de l'encre des rouleaux encres sur les zones hydrophobes de la plaque d'impression humidifiée d'une presse offset, et, d'autre part, de neutraliser des zones correspondantes de la surface acceptrice de l'ensemble autocopiant chimique.

Afin d'augmenter le poids moléculaire du composant désensibilisant l'encre selon l'invention, est caractérisée en ce que le composé nucléophile alcanoxylé est ponté par un dérivé polyisocyanate aliphatique ou aromatique

ou encore par un dérivé polyacide aliphatique ou aromatique, qui permet en plus d'améliorer le transfert de l'encre sur le train d'encrage de la presse offset humide. Il en résulte encore un débit d'encre d'épaisseur constante par les rouleaux du train d'encrage. Ce film d'encre résiste particulièrement bien au choc résultant de l'émulsion de l'eau de mouillage dans l'encre avant d'être transféré successivement sur la plaque d'impression offset, puis sur le blanchet et finalement sous forme d'une couche d'encre désensibilisante, à raison de 1,5 à 5 gr/m², sur un support de papier.

Une encre désensibilisante selon l'invention, pour impression en offset humide de la surface acceptrice d'un ensemble autocopiant chimique, peut être formulée de la façon suivante.

Exemple 1

On mélange sur une broyeuse à trois cylindres, 70 parties d'un vernis obtenu par réaction de 63 parties de polypropylène-glycol (P.M. 2550) avec 5 parties de triisocyanate d'hexaméthylène et adjonction de 32 parties de résine phénolique modifiée acide, avec 13 parties de dioxyde de titane, 1 partie d'oxyde de silicium et 6 parties de carbonate de calcium.

A cette encre broyée on ajoute 12 parties de dérivé alcanoxylé. La valeur HLB de l'encre s'élève à 3 (± 1). Cette encre possède une rhéologie adéquate pour l'impression en offset humide.

Exemple 2

On mélange sur une broyeuse à trois cylindres, 68 parties d'un vernis obtenu par réaction de 66 parties de diéthylène triamine propoxylé (P.M. 2500) avec 9 parties de triméthylolpropane isocyanuré par 3 moles de di-isocyanate de toluylène et adjonction de 25 parties de résine phénolique modifiée acide, avec 12 parties de dioxyde de titane, 2 parties d'oxyde de silicium et 6 parties de carbonate de calcium.

A cette encre broyée on ajoute 12 parties de dérivé alcanoxylé. La valeur HLB de l'encre s'élève à 4 (± 1). Cette encre possède une rhéologie adéquate pour l'impression en offset humide.

Exemple 3

On mélange sur une broyeuse à trois cylindres, 60 parties d'un vernis obtenu par réaction de 58 parties de polypropylène glycol (P.M. 2500) avec 8 parties d'acide ricinoléique et 10 parties de triméthylolpropane isocyanuré par 3 moles

de di-isocyanate de toluylène et adjonction de 24 parties de résine de collophane esterifiée neutre, avec 20 parties de dioxyde de titane, 2 parties d'oxyde de silicium et 6 parties de carbonate de calcium.

A cette encre broyée on ajoute 12 parties de dérivé alcanoxylé. La valeur HLB de l'encre s'élève à 3 (± 1). Cette encre possède une rhéologie adéquate pour l'impression en offset humide.

Exemple 4

On mélange sur une broyeuse à trois cylindres, 60 parties d'un vernis obtenu par réaction de 72 parties de diéthylène triamine propoxylé (P.M. 2500) avec 5 parties d'huile de ricin et 5 parties de tri-isocyanate d'hexaméthylène et adjonction de 18 parties de résine de collophane estérifiée neutre, avec 20 parties de dioxyde de titane, 2 parties d'oxyde de silicium et 6 parties de carbonate de calcium.

A cette encre broyée on ajoute 12 parties de dérivé alcanoxylé. La valeur HLB de l'encre s'élève à 4 (± 1). Cette encre possède une rhéologie adéquate pour l'impression en offset humide.

Exemple 5

On mélange sur une broyeuse à trois cylindres, 68 parties d'un vernis obtenu par réaction de 75 parties de polypropylène glycol (P.M. 2500) avec 5 parties d'alkyde longue en huile et 5 parties de tri-isocyanate d'hexaméthylène et adjonction de 15 parties de résine phénolique modifiée acide, avec 12 parties de dioxyde de titane, 2 parties d'oxyde de silicium et 6 parties de carbonate de calcium.

A cette encre broyée on ajoute 12 parties de dérivé alcanoxylé. La valeur HLB de l'encre s'élève à 3 (± 1). Cette encre possède une rhéologie adéquate pour l'impression en offset humide.

Dans l'encre désensibilisante telle que formulée aux exemples 3, 4 et 5 on a substitué soit un acide gras porteur de groupes hydroxyles (exemple 3), soit une huile grasse (exemple 4) soit un alkyde long en huile (exemple 5) à une partie du composé nucléophile alcanoxylé, ce qui permet d'augmenter la viscosité de l'encre.

Au dérivé alcanoxylé qui peut s'écrire HO (R) OH on peut ajouter une quantité stoechiométrique de diacide. En présence d'acide p-toluène-sulfonique en tant que catalyseur on obtient ainsi un polyester. Comme la température de réaction est supérieure à 100°C, la formation d'ester s'accompagne d'élimi-

nation d'eau récupérable dans une colonne Dean-Starke. Le produit augmente de poids moléculaire qui se traduit par une augmentation de viscosité.

Exemple 6

On fait réagir à une température supérieure à 100°C et en présence de 0,2 parties d'acide p-toluène-sulfonique, 96 parties de polyéthylène glycol avec 4 parties d'acide succinique et on obtient le polyester succinique.

A 65 parties de polyester succinique on ajoute sous agitation 35 parties de résine phénolique modifiée acide, puis on chauffe jusqu'à dissolution complète de la résine. Le vernis ainsi obtenu possède une viscosité de 120 poises (mesuré à 25°C sur viscosimètre cône-plaque de Haake).

On mélange sur une broyeuse à 3 cylindres, 70 parties de ce vernis polyester avec 10 parties de dioxyde de titane, 2 parties d'oxyde de silicium, 6 parties de carbonate de calcium et 10 parties de polyester succinique liquide.

L'encre ainsi obtenue présente de bonnes propriétés neutralisantes, un bon équilibre eau/encre (HLB=Hydrophilic Lipophilic Balance: $4 [\pm 1]$), une viscosité de 120 poises, un tirant initial de 150 unités (mesuré sur Tack-OScope de Test-print à une vitesse de 100 m/min. à 25°C) et un bon transfert sur le train d'encre.

Exemple 7

On fait réagir à une température supérieure à 100°C et en présence de 0,2 parties d'acide p-toluène-sulfonique, 94 parties de polyéthylène glycol avec 6 parties d'acide citrique et on obtient le polyester citrique.

A 68 parties de polyester citrique on ajoute sous agitation 38 parties de résine phénolique modifiée acide, puis on chauffe jusqu'à dissolution complète de la résine. Le vernis ainsi obtenu possède une viscosité de 140 poises à 25°C.

On mélange sur une broyeuse à 3 cylindres, 67 parties de vernis polyester avec 10 parties de dioxyde de titane, 2 parties d'oxyde de silicium, 6 parties de carbonate de calcium et 13 parties de polyester citrique liquide.

L'encre ainsi obtenue présente de bonnes propriétés neutralisantes en offset humide (HLB: $4 [\pm 1]$), une viscosité de 110 poises et un tirant initial de 155 unités.

Selon une variante, on peut faire la synthèse du polyester avec un polyacide aromatique tel que l'acide isophtalique ou téréphtalique.

Selon une autre variante, on peut faire la synthèse de polyester à partir de diéthylène triamine propoxylée de poids moléculaire analogue.

On peut encore substituer une partie du polyacide aliphatique ou aromatique par :

- soit des acides gras tels que l'acide ricinoléique, l'acide oléique, etc.
- soit des huiles grasses qui réagissent vers 250°C par transestérification,
- soit avec les alkydes grasses porteuses de groupes acides.

Afin de rendre l'humidification des zones hydrophiles de la plaque d'impression en offset humide plus aisée, on peut émulsionner dans la masse d'encre une partie ou la totalité de l'eau requise pour assurer la saturation de ces zones.

REVENDICATIONS

1. Encre désensibilisante pour impression en offset humide sur une surface acceptrice d'un ensemble autocopiant chimique, comprenant un composé nucléophile alcanoxylé caractérisée en ce que le composé nucléophile alcanoxylé est ponté de façon à augmenter son poids moléculaire et améliorer le transfert de l'encre sur le train d'encrage.

2. Encre selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé nucléophile alcanoxylé est ponté sous forme de polyuréthane par un dérivé polyisocyanate aliphatique ou aromatique.

3. Encre selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé nucléophile alcanoxylé est ponté sous forme de polyester par un dérivé polyacide.

4. Encre selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient de l'eau émulsionnée dans la masse d'encre.

5. Encre selon les revendications 1 et 4, caractérisée en ce que la quantité d'eau émulsionnée dans la masse d'encre est suffisante pour humidifier partiellement les zones hydrophiles d'une plaque d'impression en offset humide.

6. Encre selon les revendications 1 et 4, caractérisée en ce que la quantité d'eau émulsionnée dans la masse d'encre est suffisante pour assurer une saturation optimale des zones hydrophiles d'une plaque d'impression en offset humide.

7. Encre selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'une partie du composé nucléophile alcanoxylé est substitué par un acide gras porteur d'au-moins un groupe OH, le composé nucléophile alcanoxylé et l'acide gras étant pontés sous forme de polyuréthane par un dérivé polyisocyanate aliphatique ou aromatique.

8. Encre selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'une partie du composé nucléophile alcanoxylé est substitué par de l'huile grasse porteuse d'au-moins un groupe OH, le composé nucléophile alcanoxylé et l'huile grasse étant pontés sous forme de polyuréthane par un dérivé polyisocyanate aliphatique ou aromatique.

9. Encre selon les revendications 1 et 2, **caractérisée** en ce qu'une partie du composé nucléophile alcanoxylé est substitué par une alkyde longue en huile porteuse d'au-moins un groupe OH, le composé nucléophile alcanoxylé et l'alkyde longue en huile étant pontés sous forme de polyuréthane par un dérivé polyisocyanate aliphatique ou aromatique.
10. Encre selon les revendications 1 et 3, **caractérisée** en ce que le composé nucléophile alcanoxylé est ponté par un dérivé polyacide et un acide gras.
11. Encre selon les revendications 1 et 3, **caractérisée** en ce que le composé nucléophile alcanoxylé est ponté par un dérivé polyacide et une huile grasse réagissant par transestérification.
12. Encre selon les revendications 1 et 3, **caractérisée** en ce que le composé nucléophile alcanoxylé est ponté par un dérivé polyacide et une alkyde grasse porteuse de groupes acides.
13. Utilisation de l'encre selon l'une des revendications 2 à 12 pour l'impression en offset humide de la surface acceptrice d'un ensemble autocopiant chimique pour empêcher toute formation colorée dans les zones ainsi imprimées lors d'une écriture ou frappe subséquente sur l'ensemble autocopiant.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0119958
Numéro de la demande

EP 84 81 0115

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
X	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 6, no. 89 (M-132)[967], 27 mai 1982; & JP - A - 57 25 991 (TOYO INK SEIZO K.K.) 10-02-1982 * Résumé *	1,2,4, 5,6,10 ,11,12 ,13	B 41 M 5/12
X	--- PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 6, no. 65 (M-124)[943], 24 avril 1982; & JP - A - 57 4793 (TOYO INK SEIZO K.K.) 11-01-1982 * Résumé *	1,2,4, 5,6,10 ,11,12 ,13	
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 26, 27 décembre 1982, page 784, no. 227562m, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 82 75 894 (TOYO INK MFG. CO., LTD.) 12-05-1982 * Résumé *	1	
A	--- GB-A-2 032 932 (MITSUBISHI PAPER) * Exemples * -----	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3) B 41 M 5/12
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 22-06-1984	Examineur RASSCHAERT A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			