



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 627 327 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **94401176.6**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **B41N 3/08**

(22) Date de dépôt : **27.05.94**

(30) Priorité : **03.06.93 FR 9306662**

(43) Date de publication de la demande :  
**07.12.94 Bulletin 94/49**

(84) Etats contractants désignés :  
**BE CH DE GB IT LI SE**

(71) Demandeur : **SOCIETE FRANCAISE HOECHST  
TOUR ROUSSEL HOECHST  
1 Terrasse Bellini  
F-92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeur : **Richard, Michel  
2, rue de Strasbourg  
F-92600 Asnieres/Seine (FR)**  
Inventeur : **Sirost, Jean-Claude  
78, avenue de la Division Leclerc  
F-93350 Le Bourget (FR)**  
Inventeur : **Trouve, Claude  
18, rue de la Grange  
F-91330 Yerres (FR)**  
Inventeur : **Chiodi, René  
Chemin de Pressembois  
F-38610 Venon (FR)**  
Inventeur : **Mallo, Paul  
15, avenue Victor Hugo  
F-78400 Chatou (FR)**

(74) Mandataire : **Rinuy, Santarelli  
14, avenue de la Grande Armée  
F-75017 Paris (FR)**

(54) **Procédé d'impression offset et composition aqueuse à cet effet.**

(57) Procédé d'impression offset dans lequel la qualité d'impression est améliorée lorsqu'elle est effectuée en présence de microparticules organiques, ioniques, gonflables à l'eau et insolubles dans l'eau, dispersées soit dans l'eau de mouillage, soit dans l'encre ou le vernis, soit dans l'eau de mouillage et dans l'encre ou le vernis, l'emploi de ces microparticules évitant l'utilisation de l'alcool isopropylique traditionnellement introduit dans l'eau de mouillage, et composition aqueuse à cet effet.

EP 0 627 327 A1

La présente invention concerne un procédé d'impression offset et une composition aqueuse destinée à l'impression offset.

Traditionnellement, en impression offset (ou lithographie), on utilise couramment une eau de mouillage contenant de l'alcool isopropylique, désigné ci-après IPA, afin d'améliorer d'une part, le mouillage des zones hydrophiles de la plaque offset et de favoriser d'autre part, l'émulsification de l'eau dans l'encre ou le vernis.

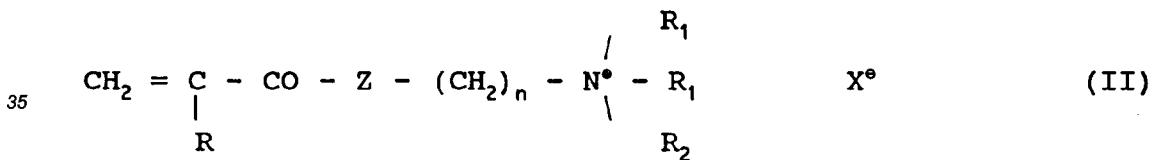
L'emploi d'IPA présente toutefois de nombreux inconvénients en raison de la volatilité, de son inflammabilité et de sa toxicité, aussi a-t-on proposé de le remplacer par divers glycols associés éventuellement à des éthers de glycol ou à des polymères hydrosolubles tels que la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, la polyvinylpyrrolidone (cf notamment US-A-4 865 646, 4 641 579, 4 548 645 et 4 278 467). Cependant les eaux de mouillage obtenues par l'emploi de ces produits ne donnent pas entièrement satisfaction à l'imprimeur. Or la demanderesse a découvert avec étonnement un procédé d'impression offset ne nécessitant pas l'emploi d'IPA et qui, de plus, améliore le processus d'impression tant au niveau du travail en machine de l'encre ou du vernis, qu'au niveau des qualités de l'impression : brillant, contraste, résistance mécanique, superposition des couleurs.

Le procédé d'impression offset selon la présente invention est caractérisé par le fait qu'il est mis en oeuvre en présence, soit dans de l'eau de mouillage, soit dans l'encre ou le vernis utilisés, soit dans l'eau de mouillage et dans l'encre ou le vernis utilisés, d'un copolymère, désigné ci-après P, ionique, hydrophile, réticulé, insoluble dans l'eau mais gonflable à l'eau, sous la forme de particules gonflées d'eau d'un diamètre moyen inférieur à 1 µm, à base d'acrylamide, désigné ci-après AAM, d'un agent de réticulation diéthylénique copolymérisable et soit d'un ou plusieurs monomères anioniques de formule (I).



25

dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et M représente un atome d'hydrogène, de sodium, de potassium, ou un groupement ammonium, soit d'un ou plusieurs monomères cationiques de formule (II) :



35

dans laquelle R a la signification donnée précédemment, Z représente un atome d'oxygène ou un groupement NH, R<sub>1</sub> représente un radical méthyle ou éthyle, R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, ou un radical méthyle, éthyle ou benzyle, X représente un atome de chlore ou un groupement OSO<sub>3</sub>R<sub>2</sub> dans lequel R<sub>2</sub> a la signification donnée précédemment et n représente 2 ou 3.

Par l'expression "copolymère ionique", on désigne un copolymère soit anionique, soit cationique.

Parmi les monomères de formule (I), on peut citer : l'acide acrylique et ses sels de sodium, de potassium ou d'ammonium, l'acide méthacrylique et ses sels de sodium, de potassium ou d'ammonium.

Parmi les monomères de formule (II), on peut citer : l'acrylate de N,N-diméthylamino-2 éthyle salifié par de l'acide chlorhydrique ou quaternisé avec du chlorure de méthyle ou du chlorure d'éthyle, l'acrylate de N,N-diéthylamino-2 éthyle salifié par de l'acide chlorhydrique ou quaternisé avec du chlorure de méthyle ou du chlorure d'éthyle, le méthacrylate de N,N-diméthylamino-2 éthyle salifié par de l'acide chlorhydrique ou quaternisé avec du chlorure de méthyle ou du chlorure d'éthyle, le chlorure de (méth)acrylamidopropyltriméthylammonium.

Parmi les agents de réticulation diéthyléniques polymérisables, on peut citer le méthylènebisacrylamide, désigné ci-après MBA et l'acide bisacrylamidoacétique, désigné ci-après ABAA.

Parmi les copolymères P, on peut citer ceux anioniques, à base d'acrylamide et d'acide acrylique partiellement salifié avec de l'ammoniac et réticulé avec du MBA ou de l'ABAA et notamment de l'ABAA et ceux, cationiques, à base d'acrylamide et d'acrylate de N,N-diméthylamino-2 éthyle quaternisé au chlorure de méthyle, désigné ci-après CMA, et réticulé avec du MBA ou de l'ABAA et notamment de l'ABAA.

Parmi ces derniers copolymères, on peut citer plus particulièrement :

- les copolymères AAM - AA - AANH<sub>4</sub>- ABAA, 29,6 - 65,1 - 5,1 - 0,2 en proportions molaires,

- les copolymères AAM - CMA - ABAA, 79,15 - 20,83 - 0,02 en proportions molaires.

Les abréviations utilisées ont la signification suivante :

- AAM : acrylamide
- AA : acide acrylique
- 5 - AANH<sub>4</sub> : acrylate d'ammonium
- ABAA : acide bisacrylamidoacétique
- CMA : chlorure d'acryloyloxy-2 éthyltriméthylammonium.

Les copolymères P sous la forme de micro-particules gonflées d'eau, d'un diamètre inférieur à 1 micromètre sont des produits connus.

10 Les copolymères P anioniques sont notamment proposés soit comme agents épaississants en impression pigmentaire (cf EP-A-0 325 065) soit dans des procédés d'enduction des papiers (EP-A-0 501 846).

Les copolymères P cationiques sont notamment proposés comme agents épaississants pour la confection d'adoucissants ménagers (cf EP-A-0 494 554).

15 Les copolymères P sont des copolymères hydrophiles qui peuvent absorber jusqu'à environ 1 000 fois leur poids d'eau. De ce fait, lorsque les microparticules de copolymère P gonflées d'eau, d'un diamètre inférieur à 1 micromètre sont mises au contact de l'eau, elles absorbent jusqu'à environ 1 000 fois leur poids d'eau et leur diamètre croît jusqu'à environ 10 fois leur diamètre initial, toutefois leur capacité d'absorption de l'eau est fonction de leur taux de réticulation. L'eau absorbée par les microparticules du copolymère P est aisément disponible. En effet, dès que ces particules gonflées d'eau sont soumises à une contrainte, elles libèrent une partie de l'eau absorbée qu'elles réabsorbent dès que la contrainte cesse.

20 Dans des conditions préférentielles de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on utilise une dispersion, désignée ci-après D, eau dans huile, autoréversible, contenant dans la phase aqueuse dispersée le copolymère P à l'état de microparticules gonflées d'eau, d'un diamètre inférieur à 1 µm.

25 Par dispersion eau dans huile, autoréversible, on désigne une dispersion dont la phase continue est l'huile et la phase dispersée l'eau, s'inversant spontanément et rapidement en une dispersion huile dans eau dès qu'elle est diluée avec de l'eau. Pour ce faire, il suffit qu'elle contienne en plus d'un ou plusieurs émulsifiants solubles dans les huiles, de valeur HLB inférieure à 5, un ou plusieurs émulsifiants solubles dans l'eau, de valeur HLB supérieure à 8, avantageusement supérieure à 10, l'ensemble des émulsifiants présentant une valeur HLB globale supérieure à 8, avantageusement supérieure à 10.

30 On désigne par HLB la balance hydrophile - lipophile d'un émulsifiant (cf Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, Vol.8, page 910-918).

Les dispersions eau dans huile, autoréversibles D, utilisables dans le procédé selon la présente invention, sont constituées d'une phase aqueuse dispersée contenant le copolymère P sous la forme de microparticules gonflées d'eau, d'un diamètre inférieur à 1 µm, d'une phase continue huile et d'un système émulsifiant, désigné 35 E, contenant d'une part, une quantité appropriée d'un ou plusieurs émulsifiants solubles dans les huiles, de valeur HLB inférieure à 5, de manière à ce que la dispersion soit stable à la température ambiante, et d'autre part, un ou plusieurs émulsifiants solubles dans l'eau, de valeur HLB supérieure à 8, avantageusement supérieure à 10, en quantité telle que l'ensemble des émulsifiants constitutifs du système E présente une valeur HLB globale supérieure à 8, avantageusement supérieure à 10.

40 La phase aqueuse dispersée de la dispersion D contient, outre le copolymère P, des additifs classiques hydrosolubles tels que des agents chélatants pour éliminer, si nécessaire, les métaux inhibiteurs de polymérisation, agents tampon, agents de transfert, amorceurs de polymérisation. Toutefois, le poids total de ces divers additifs est inférieur ou égal à environ 5 % du poids total de la phase aqueuse.

45 La phase huile est constituée par un ou plusieurs hydrocarbures liquides à la température ambiante et présentant un point d'ébullition supérieur à 100°C. Parmi ces hydrocarbures, on peut citer les paraffines à chaîne linéaire ou ramifiée ainsi que les cycloparaffines commerciales, liquides à la température ambiante et présentant un point d'ébullition compris entre 150 et 350°C. De plus, elle peut contenir dans une proportion inférieure ou égale à 5 % de son poids, divers additifs classiques tels que des amorceurs de polymérisation ou des agents de transfert.

50 Parmi les émulsifiants solubles dans les huiles, de valeur HLB inférieure à 5, on peut citer les esters d'acides gras et de sorbitane tels que le monoléate de sorbitane, les sesquioléate de sorbitane. Parmi les émulsifiants solubles dans l'eau, de valeur HLB supérieure à 8, on peut citer les nonylphénols éthoxylés avec de l'oxyde d'éthylène tels que le nonylphénol éthoxylé avec 8 moles d'oxyde d'éthylène, le nonylphénol éthoxylé avec 10 moles d'oxyde d'éthylène, l'hexaoléate de sorbitane éthoxylé avec 40 moles d'oxyde d'éthylène, l'hexaoléate de sorbitane éthoxylé avec 50 moles d'oxyde d'éthylène.

55 Les dispersions D sont des produits connus et certaines d'entre elles sont largement utilisées dans l'industrie textile en impression pigmentaire. Elles sont miscibles dans les encres ou les vernis employés en impression offset en donnant des solutions colloïdales contenant le copolymère P gonflé d'eau. Elles sont éga-

lement miscibles en toutes proportions dans l'eau en donnant une dispersion huile dans eau dans laquelle les particules de copolymère P sont dispersées dans la phase aqueuse continue.

Les dispersions D peuvent être obtenues par des procédés connus tels que les procédés de polymérisation en suspension inverse eau dans huile largement décrits dans la littérature.

5 Pour ce faire, par exemple

(i) On prépare une émulsion eau dans huile en introduisant sous agitation une solution aqueuse contenant les monomères et éventuellement les additifs choisis, à un hydrocarbure liquide contenant un ou plusieurs émulsifiants appropriés pour obtenir une émulsion inverse constituée par de fines particules aqueuses contenant les monomères, d'un diamètre inférieur à 1 micron, dispersées dans la phase huile continue, le rapport volumique,  $R_v$ , volume de la phase aqueuse sur volume total de l'émulsion étant inférieur à 74 %, avantageusement inférieur à 71 %,

10 (ii) on soumet ensuite cette émulsion, parfaitement désoxygénée, à une réaction de polymérisation radicalaire, en introduisant sous agitation un ou plusieurs amorceurs générateurs de radicaux libres tels que les dérivés azoïques comme l'azobisisobutyronitrile, AIBN, le dichlorate d'azobisamidinopropane, ABAH, les peroxydes comme le persulfate de sodium ou d'ammonium, l'hydroperoxyde de cumène, les systèmes rédox,

15 (iii) puis lorsque la réaction de polymérisation est terminée, on introduit dans le milieu réactionnel refroidi, la quantité appropriée d'un ou plusieurs émulsifiants solubles dans l'eau, de manière à ce que la valeur HLB globale de l'ensemble des émulsifiants soit supérieure à 8, avantageusement supérieure à 10. Eventuellement, si désiré, le copolymère P peut être isolé du milieu réactionnel avant l'introduction du ou des émulsifiants solubles dans l'eau par l'addition d'un solvant miscible à l'eau et à l'huile qui précipite le copolymère tel que l'acétone, suivie d'une filtration pour isoler le copolymère qui est séché puis redispersé dans de l'eau.

20 Parmi les dispersions D utilisables dans le procédé selon la présente invention, on peut citer notamment les dispersions eau dans huile autoréversibles contenant pondéralement :

- environ  $71 \pm 3\%$  d'une phase aqueuse contenant pondéralement environ  $42 \pm 3\%$  de copolymère P sous forme de microparticules gonflées d'eau, d'un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$ .
- environ  $25 \pm 2,5\%$  d'une phase huile,
- environ  $4 \pm 1\%$  d'un mélange d'émulsifiants présentant une valeur HLB globale supérieure à 8 et constituée par plus de 50 % en poids d'un ou plusieurs émulsifiants de valeur HLB inférieure à 4.

25 Parmi ces dernières dispersions, on peut citer plus particulièrement celles qui contiennent un copolymère :

- AAM - AA - AANH<sub>4</sub> - ABAA, 29,6 - 65,1 - 5,1 - 0,2 en proportions molaires,
- AAM - CMA - ABAA, 79,15 - 20,83 - 0,02 en proportions molaires.

30 Dans des conditions plus préférentielles de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on utilise une composition aqueuse, désignée ci-après C, contenant à l'état de microparticules gonflées d'eau un copolymère P tel que défini ci-dessus et de préférence environ 0,1 à 10 % en poids de la dispersion D définie ci-dessus. Cette composition aqueuse C, miscible à l'eau, peut être utilisée directement pour obtenir une eau de mouillage pour l'impression offset. Cette composition aqueuse C, est obtenue par simple mélange dans de l'eau de la quantité désirée de la dispersion D.

35 Parmi ces compositions aqueuses C, on peut citer celles qui contiennent pondéralement 0,5 % d'une dispersion D telle que définie précédemment.

40 Le procédé selon l'invention est réalisé très simplement en introduisant sous agitation soit dans l'eau de mouillage, soit dans l'encre ou le vernis, soit dans l'eau de mouillage et dans l'encre ou le vernis, utilisés dans un procédé d'impression ou offset, de 0,01 à 3 % en poids du copolymère P tel que défini précédemment.

45 Selon des conditions préférentielles de mise en oeuvre de l'invention, le procédé ci-dessus décrit est réalisé, soit en introduisant sous agitation dans l'eau de mouillage et/ou dans l'encre ou le vernis utilisés, de 0,01 à 3 % en poids de copolymère P présent dans une dispersion D, eau dans huile autoréversible telle que définie précédemment, soit en introduisant dans de l'eau de mouillage de 0,01 % à 3 % en poids de copolymère P présent dans une composition aqueuse C.

50 L'emploi du copolymère P tel que défini précédemment, soit dans l'eau de mouillage, soit dans l'encre ou le vernis, soit simultanément dans l'eau de mouillage et dans l'encre ou le vernis d'un procédé d'impression par la lithographie et notamment en impression offset, présente les avantages suivants, notamment lors de l'impression :

- il évite l'utilisation d'alcool isopropylique ou d'un composé hydroxylé tels qu'un polyol, un monoéther d'un glycol,
- il modifie l'émulsification de l'eau dans l'encre ou le vernis en améliorant leurs propriétés "offset",
- il modifie le tack de l'encre ou du vernis, à savoir le report de l'encre d'une feuille sur la suivante, et sur le rendu de l'imprimé :

- il améliore l'uni visuel des aplats,
- il favorise la superposition des encres et/ou des vernis,
- il augmente le brillant, particulièrement dans le cas des vernis,
- il permet une meilleure définition de l'impression du fait d'une meilleure séparation des zones imprimantes et non-imprimantes,
- il améliore les contrastes d'impression en permettant d'imprimer à une plus forte puissance de couleur dans les aplats.

5 On obtient les mêmes résultats lorsqu'on introduit soit dans l'eau de mouillage et/ou dans l'encre ou le vernis, le polymère P dispersé dans la dispersion D telle que définie précédemment, soit dans l'eau de mouillage le polymère P dispersé dans la composition aqueuse C telle que définie précédemment.

10 Les tests ont été réalisés avec une machine à impression offset en utilisant la "form test standard offset + tolerances system Brünner" commercialisée par la Société dite : System Brünner SA, CH - 6600 Locarno, Suisse.

15 Les essais dont les résultats applicatifs sont mentionnés dans le tableau I ont été réalisés en introduisant dans l'eau de mouillage, soit 0,26 % en poids d'une dispersion préparée selon l'exemple 1, soit 1 % en poids d'une dispersion préparée selon l'exemple 2, en comparaison avec un essai effectué avec une eau de mouillage contenant de l'IPA, de manière à obtenir une tension superficielle de l'ordre de 40 dynes/cm (40 mN/m ou 40 mJ/m<sup>2</sup>). Les essais mentionnés ont été faits sur une machine offset 2 couleurs, équipée d'un sécheur UV, avec un papier couché double couche, "maine" commercialisé par la Société Arjomari-Wetaggins, avec 20 des encres "bleu T4725 et rouge de la gamme Plast" de densité optique, désignée DO, de 1,5.

Dans tous ces essais, on a ensuite réalisé sur des feuilles imprimées :

- un test d'abrasion des encres,
- un classement visuel sur les aplats,
- un contrôle qualité : DO (densité optique), trapping, brillance, élargissement de points (TF-TG),
- une évaluation de la qualité en analyse d'images :
  - PC % sur aplat,
  - spectre niveau de gris sur aplat,
  - circularité des points de trame (à 25 % de couverture) désignée pq.

25 Le test d'abrasion des encres est réalisé avec un appareil Wallace, à 50 tr/min, sous une charge de 2,5 kg, après 6 jours.

On désigne par TF-TG l'élargissement des points de trame.

On désigne par trapping la superposition d'une encre sur une autre.

La brillance est déterminée avec un brillancimètre.

30 L'analyse d'images permettant d'observer de manière précise le contour des points de trame est effectuée après grossissement microscopique ; la surface minimale observée est de 27 µm<sup>2</sup>.

35 Le pourcentage de couverture des aplats, désigné ci-dessus PC %, a été mesuré à deux niveaux de grossissement. La qualité de continuité des aplats a été déterminée à partir des courbes de granulométrie aux différentes résolutions de travail. Les résultats trouvés sont en accord avec le classement visuel des aplats.

40 Le spectre niveau de gris sur aplat a été déterminé à partir des courbes microdensitométriques à différents grossissements sur les aplats. On observe bien un accroissement des rugosités lorsqu'on augmente le pouvoir de résolution de l'appareillage. Quel que soit le grossissement choisi, on retrouve les résultats obtenus par le classement visuel.

45 La qualité des contours des points de trame est étudiée sur les trames à 25 % de couverture en recherchant le meilleur facteur de circularité par détermination du périmètre, désigné pr, puis de la surface de 10 points de trame. A partir de la surface observée, on calcule le périmètre théorique, désigné pt, d'un disque parfait de même surface. Le rapport périmètre réel mesuré, pr, moins le périmètre théorique calculé, pt, sur le périmètre théorique conduit au facteur de circularité désigné pq :

$$pq = \frac{pr - pt}{pt}$$

50

## EXEMPLES

### Préparation d'une dispersion D

55 Dans une phase huile, refroidie à 10°C, d'un poids total de 52 400 g, constituée pondéralement par :

- 92 % d'un mélange d'hydrocarbures liquides, présentant un point d'ébullition de 310-342°C et contenant environ 80 % en poids d'hydrocarbures paraffiniques et 20 % en poids d'hydrocarbures naphténiques,
- 8 % de sesquioléate de sorbitane, HLB = 3,7, on introduit en 15 minutes, en atmosphère inerte et sous

une agitation de 90 tr/mn, une phase aqueuse parfaitement désoxygénée, préparée extemporanément, d'un poids total de 140 000 g et contenant pondéralement :

- 42,9 % d'un mélange de monomères, M, défini dans le tableau I,
- n % d'acide citrique pur anhydre,
- 500 ppm de sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique, soit 7 g,
- 15 ppm, exprimé en proportions molaires par rapport à l'ensemble des monomères, d'un dérivé azoïque hydrosoluble Az, défini dans le tableau I.

5 L'introduction terminée, on désoxygène soigneusement le milieu réactionnel par un barbotage d'azote puis on le soumet, en maintenant la température à 10°C, en atmosphère inerte, à une agitation vigoureuse de manière à obtenir une viscosité Brookfield de  $3,6 \pm 0,2$  Pa.s déterminée à 20°C, à la vitesse de 20 tr/mn avec l'axe 4.

10 Dans l'émulsion ainsi obtenue présentant une température de 10°C et maintenue sous agitation en atmosphère inerte, on introduit en 5 minutes :

- 200 ppm en proportions molaires par rapport aux monomères d'hydroperoxyde de cumène en solution dans 850 g du mélange d'hydrocarbures utilisé dans la préparation de la phase huile,
- 15 puis 5 minutes après la fin de l'introduction, on introduit en 45 minutes, sous agitation et en atmosphère inerte en laissant se développer la réaction de polymérisation exothermique :
- 112,5 ppm en proportions molaires par rapport aux monomères de disulfite de sodium en solution dans 3 000 g d'eau.

20 L'introduction terminée, la température du milieu réactionnel est d'environ 80°C. On le maintient une heure à cette température sous agitation puis on le refroidit à la température ambiante.

On introduit alors sous agitation :

- 2 000 g de nonylphénol éthoxylé avec 8 moles d'oxyde d'éthylène, HLB = 12,3,
- 25 puis
- 2 000 g de nonylphénol éthoxylé avec 10 moles d'oxyde d'éthylène, HLB = 13,3.

On obtient ainsi environ 200 250 g d'une dispersion eau dans huile autoréversible, contenant pondéralement :

- 71,41 % d'une phase aqueuse contenant pondéralement 42 % de polymère P,
- 24,50 % d'une phase huile,
- 30 - 4,09 % d'un système émulsifiant constitué pondéralement par 51,17 % d'un émulsifiant de HLB = 3,7 et 48,83 % d'un mélange 1/1 de deux émulsifiants de HLB respectifs de 12,3 et 13,3.

Cette dispersion présente les caractéristiques données dans le tableau I dans lequel :

- Ve : viscosité Brookfield de la dispersion déterminée à 20°C à la vitesse de 20 tr/mn avec l'axe 2,
- Vs : Viscosité Brookfield de la solution aqueuse contenant 3,33 % de la dispersion,
- 35 - Vn : viscosité Brookfield de la solution aqueuse contenant 3,33 % de la dispersion et 0,1 % de chlorure de sodium.

40

45

50

55

5

TABLEAU I

		EXEMPLE 1	EXEMPLE 2
10			
15	<b>Préparation des dispersions D</b>		
	<b>M</b> (en proportions molaires)		
	<b>AAM</b>	<b>29,58</b>	<b>79,15</b>
	<b>AA</b>	<b>5,12</b>	<b>0,00</b>
	<b>AANH<sub>4</sub></b>	<b>65,14</b>	<b>20,83</b>
	<b>CMA</b>	<b>0,00</b>	<b>20,83</b>
20	<b>ABAA</b>	<b>0,16</b>	<b>0,02</b>
		<b>100,00</b>	<b>100,00</b>
25	<b>N</b> (en pourcentage pondéral)	<b>0,00</b>	<b>0,857</b>
	<b>Az</b>	<b>ACVA</b>	<b>ABAH</b>
	<b>V<sub>e</sub></b> (mPa.s) axe 2, vitesse 20 tr/min, 20°C	<b>2000 <math>\pm</math> 500</b>	<b>1500 <math>\pm</math> 500</b>
	<b>V<sub>s</sub></b> (Pa.s) axe 6, vitesse 20 tr/min, 20°C (*axe 4)	<b>55 <math>\pm</math> 15</b>	<b>25 <math>\pm</math> 5*</b>
	<b>V<sub>n</sub></b> (mPa.s) axe 4, vitesse 20 tr/min, 20°C (*axe 2)	<b>2000 <math>\pm</math> 50</b>	<b>1500 <math>\pm</math> 500*</b>
30	<b>Tests applicatifs</b>		
	Dose en pourcentage pondéral dans l'eau de mouillage	0,26 %	1 %
	Test d'abrasion des encres	5	5
	Classement visuel des aplats	5	3
35	<b>TF-TG</b>	5	5
	<b>Trapping</b>	5	N.R
	<b>PC %</b>	5	3
	<b>Spectres de niveaux de gris</b>	5	3
40	(pq)	5	5
	5 très bon      3 moyen      1 mauvais		
	4 bon      2 passable      0 très mauvais		

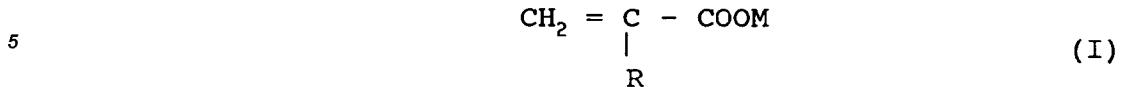
45

50

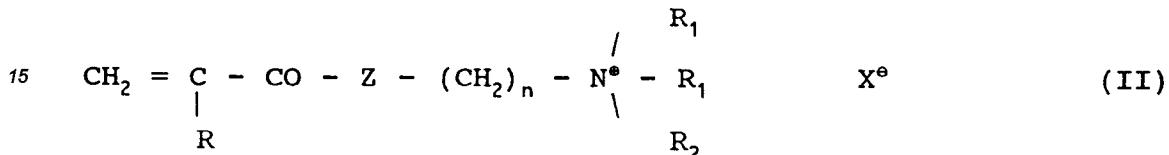
**Revendications**

- 55 1. Procédé d'impression offset caractérisé par le fait qu'il est mis en oeuvre en présence soit dans l'eau de mouillage, soit dans l'encre ou le vernis utilisés, soit dans l'eau de mouillage et dans l'encre ou le vernis utilisés, d'un copolymère P, ionique, hydrophile, réticulé, insoluble dans l'eau mais gonflable à l'eau, sous la forme de microparticules gonflées d'eau, d'un diamètre inférieur à environ 1 µm, à base d'acrylamide,

d'un agent de réticulation diéthylénique copolymérisable et soit d'un ou plusieurs monomères anioniques de formule (I)



10 dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et M représente un atome d'hydrogène, de sodium, de potassium, ou un groupement ammonium, soit d'un ou plusieurs monomères cationiques de formule (II) :



20 dans laquelle R a la signification donnée précédemment, Z représente un atome d'oxygène ou un groupement NH, R<sub>1</sub> représente un radical méthyle ou éthyle, R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, ou un radical méthyle, éthyle ou benzyle, X représente un atome de chlore ou un groupement OSO<sub>3</sub>R<sub>2</sub> dans lequel R<sub>2</sub> a la signification donnée précédemment et n représente 2 ou 3.

- 25 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le copolymère P est un copolymère anionique à base d'acrylamide et d'acide acrylique partiellement salifié avec de l'ammoniac et réticulé avec un monomère diéthylénique choisi dans le groupe constitué par le méthylènebisacrylamide et l'acide bisacrylamidoacétique.
- 30 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le copolymère P est un copolymère cationique à base d'acrylamide et d'acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle salifié avec de l'acide chlorhydrique ou quaternisé avec du chlorure de méthyle et réticulé avec un monomère diéthylénique choisi dans le groupe constitué par le méthylènebisacrylamide et l'acide bisacrylamidoacétique.
- 35 4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le copolymère anionique est un copolymère à base d'acrylamide, d'acide acrylique, d'acrylate d'ammonium et d'acide bisacrylamidoacétique, 29,6 - 65,1 - 5,1 - 0,2 en proportions molaires.
- 40 5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le copolymère cationique est un copolymère à base d'acrylamide, de chlorure d'acryloyloxy-2 éthyltriméthylammonium et d'acide bisacrylamidoacétique 79,15 - 20,83 - 0,02 en proportions molaires.
- 45 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le copolymère P est dispersé à l'état de microparticules gonflées d'eau dans une dispersion eau dans huile, autoréversible.
7. Composition aqueuse utilisable dans un procédé d'impression offset soit dans l'eau de mouillage, soit dans l'encre ou le vernis soit enfin dans l'eau de mouillage et dans l'encre ou le vernis, caractérisé par le fait qu'elle contient à l'état de microparticules gonflées d'eau, un copolymère (P) tel que défini dans la revendication 1.

50

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 94 40 1176

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.S)
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 1 (M-550) (2448) 6 Janvier 1987 &amp; JP-A-61 181 695 (MITSUBISHI PAPER MILLS, LTD.,) 14 Août 1986 * abrégé *</p> <p>-----</p>	1-7	B41N3/08
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.S)
			B41N
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	15 Juillet 1994	Rasschaert, A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		<p>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 ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	
<p>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</p>			