



(11) **EP 1 528 980 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
08.07.2009 Bulletin 2009/28

(21) Numéro de dépôt: **03756541.3**

(22) Date de dépôt: **12.08.2003**

(51) Int Cl.:
B41C 1/10 (2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2003/002511

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2004/016428 (26.02.2004 Gazette 2004/09)

(54) **PROCEDE DE COPIE D'UNE PLAQUE POUR IMPRESSION EN OFFSET HUMIDE**

KOPIERVERFAHREN EINER NASSFLACHDRUCKPLATTE

METHOD FOR COPYING A PRINTING PLATE FOR HUMID OFFSET PRINTING

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorité: **13.08.2002 FR 0210250**

(43) Date de publication de la demande:
11.05.2005 Bulletin 2005/19

(73) Titulaire: **Nouel, Jean-Marie**
77760 Villiers sous Grez (FR)

(72) Inventeur: **Nouel, Jean-Marie**
77760 Villiers sous Grez (FR)

(74) Mandataire: **Le Roux, Martine et al**
Cabinet Beau de Loménie
158, rue de l'Université
75340 Paris Cédex 07 (FR)

(56) Documents cités:
WO-A-01/78984 US-A1- 2001 050 702
US-B1- 6 315 916

EP 1 528 980 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention a pour objet un procédé pour copier une plaque d'impression destinée à l'impression selon la technique de l'offset humide.

[0002] Dérivé de la lithographie, basé sur le transfert d'encre grasses, qui adhèrent sur des surfaces encrophiles et qui n'adhèrent pas sur des surfaces hydrophiles mouillées, le procédé d'impression en offset humide utilise des plaques (en acier ou principalement en aluminium électro-gréné et anodisé) qui présentent une surface hydrophile ; surface hydrophile qui, mouillée, ne prend pas l'encre. Pour améliorer son hydrophilie, ladite surface hydrophile a généralement été traitée.

[0003] Ladite surface hydrophile desdites plaques est recouverte d'une couche encrophile à base d'un vernis photosensible encrophile, apte à prendre l'encre. Ladite couche a généralement une épaisseur de 1,4 à 2,7 μm . Ledit vernis est généralement photosensible aux rayons lumineux, qui ont une longueur d'onde entre 320 et 450 nm.

[0004] Avec un châssis et des lampes adéquats, on insole, classiquement, le vernis de telles plaques au travers de films argentiques, qui présentent des surfaces opaques et des surfaces transparentes, représentant (principalement) les motifs à imprimer. Ledit vernis insolé est ensuite développé avec un révélateur. Les parties de la plaque où il demeure prendront l'encre, les parties de la plaque d'où il a été éliminé découvrent la surface hydrophile de ladite plaque.

[0005] Si le vernis en cause est un vernis négatif : dans les parties ayant été insolées au travers des surfaces transparentes du film négatif utilisé, il est durci, rendu insoluble dans le révélateur. Dans les parties non insolées, il n'est pas durci, il est demeuré soluble dans le révélateur et il est donc enlevé, au développement, par ledit révélateur.

[0006] Si le vernis en cause est un vernis positif : dans les parties ayant été insolées au travers des surfaces transparentes du film positif utilisé, il devient soluble dans le révélateur. Il est enlevé, au développement, par ledit révélateur. Dans les parties non insolées, il n'est pas rendu soluble dans ledit révélateur. Il demeure au développement.

[0007] La plaque, après insolation et développement (on a en fait insolé et développé la couche à base de vernis photosensible encrophile la recouvrant initialement uniformément), est fixée sur la machine à imprimer. Des rouleaux mouillent les surfaces hydrophiles (zones d'où le vernis encrophile a été ôté) et d'autres rouleaux déposent de l'encre sur le vernis encrophile (dans les zones où il est demeuré). Ladite encre est ensuite prise, desdites zones encrophiles de ladite plaque, par la surface caoutchouteuse d'un blanchet, à support en toile ou en métal, qui la dépose enfin sur la surface à imprimer : papier, carton, métal...

[0008] Cette technologie d'impression et les matériaux qu'elle utilise pour sa mise en oeuvre sont familiers à

l'homme du métier. Depuis plus de 40 ans, de nombreux documents brevets existent à ces sujets.

[0009] Ainsi :

- 5 - les vernis positifs sont-ils généralement constitués de résines phénoliques ou de type Résol® (résines Novolaque®, par exemple), intrinsèquement solubles dans les solutions aqueuses alcalines et qui sont rendues insolubles, dans lesdites solutions aqueuses alcalines, aux températures usuelles d'utilisation (20-25°C), par adjonction en leur sein d'une
- 10 quantité efficace d'au moins un inhibiteur de solubilité. De tels inhibiteurs de solubilité sont bien connus de l'homme du métier. Les agences commerciales de la société SiberHegmer mettent notamment à la disposition du public :
 - + le sel de sodium de l'acide 2-diazo-1-naphtol-4-sulfonique, monohydraté (CAS N° 64173-96-2) ;
 - + le sel de sodium de l'acide 2-diazo-1-naphtol-5-sulfonique (CAS N° 2857-00-3) ;
 - 20 + un mélange : ester de 2-diazo-1-naphtol-4-sulfone et 2,3,4-trihydroxybenzophénone (CAS N° 107761-81-9) ;
 - + un ester de 2-diazo-1-naphtol-4-sulfone incorporé
 - 25 dans une résine 4-crésol (CAS N° 80296-78-2).

[0010] Les résines sont généralement chargées en agents colorant(s), mouillant(s)... Pour être étendues sur la plaque (en acier ou aluminium), elles interviennent

30 dans un solvant, tel une cétone ou de type Cellosolve®. **[0011]** De nombreux documents brevets et notamment les brevets US-A-3,635,709, US-A-3,046,120 (121 et 122), US-A-3,188,210 et US-A-4,259,434, décrivent de tels vernis positifs.

35 **[0012]** Ces vernis positifs ont avantageusement, à leur surface, de petites particules destinées à faciliter dans le châssis d'insolation le contact vernis-film argentique.

[0013] Pendant l'insolation, sous l'action des rayons lumineux, l'(les) inhibiteur(s) de solubilité présent(s) est (sont) neutralisé(s). Ainsi, les parties insolées sont rendues solubles dans le révélateur tandis que les parties non insolées demeurent insolubles dans ledit révélateur (aux températures d'utilisation usuelles dudit révélateur).

40 **[0014]** Les révélateurs de vernis positifs (solutions aqueuses alcalines) ont un pH généralement compris entre 10,5 et 13,5.

[0015] Les plaques offset (humide) pré-sensibilisées positives sont utilisées dans le monde entier ;

- 50 - les vernis négatifs sont-ils généralement constitués de résines intrinsèquement solubles dans les solutions aqueuses alcalines, qui renferment une quantité efficace d'au moins un agent d'insolubilisation. Un tel agent, après activation, les rend insolubles dans lesdites solutions. Ledit agent, "activé" (sous l'action de rayons lumineux) rend lesdites résines insolubles en provoquant leur polymérisation et/ou
- 55 réticulation. De tels agents, composés diazoïques

par exemple, sont bien connus de l'homme du métier.

[0016] Ces résines sont généralement aussi chargées en agents colorant(s), mouillant(s)... Pour être étendues sur la plaque, elles interviennent aussi généralement avec un solvant. Elles sont également décrites dans de nombreux brevets.

[0017] Certains vernis négatifs sont protégés de l'oxygène de l'air par une couche barrière transparente, à base d'alcool polyvinylique.

[0018] Les agents d'insolubilisation, "activés", induisent une polymérisation et/ou réticulation de la résine, rendant celle-ci insoluble dans le révélateur. Ainsi, les parties insolées, rendues dures et résistantes, sont insolubles dans le révélateur tandis que les parties non insolées demeurent solubles dans ledit révélateur.

[0019] Les révélateurs de vernis négatifs (solutions aqueuses alcalines) ont également un pH basique, généralement compris entre 7,5 et 10. Il en existe de différents types. Certains sont notamment décrits dans les brevets US-A-4,123,276 et US-A-5,466,559.

[0020] Les plaques offset (humides) pré-sensibilisées négatives sont utilisées dans le monde entier.

[0021] Selon la technique rappelée ci-dessus, largement usitée selon l'art antérieur, la préparation des plaques offset humide, pour y copier le motif à imprimer, comprend donc une étape préliminaire de fabrication d'un film positif ou négatif et une étape d'insolation du vernis encrophile photosensible desdites plaques au travers dudit film.

[0022] Selon une pratique plus récente, on s'exonère de l'utilisation du film argentique et donc, aussi, de l'étape d'insolation, dans le châssis. On insole directement des vernis encrophiles photosensibles avec des lasers U.V. ou I.R., pilotés par ordinateurs. La technologie mise en oeuvre est dite du "computer to plate".

[0023] Cette technologie présente des avantages substantiels, en référence notamment à la qualité du travail obtenu, à la rapidité d'exécution mais elle est d'une mise en oeuvre coûteuse (les imageuses (computers) coûtent chers, de même que l'assistance technique requise).

[0024] La technique, dite du jet d'encre, est exploitée dans certaines imprimantes d'ordinateurs, notamment pour obtenir des épreuves en noir ou en couleurs, pour produire des affiches, des posters... Les machines "jet d'encre" sont généralement opérationnelles en quatre, six ou huit couleurs. Pour une impression multi-couleurs, on a généralement une couleur par tête. Pour une impression mono-couleur, il n'est pas exclu de faire intervenir l'unique couleur dans plusieurs têtes. On gagne alors en rapidité. Les tirages obtenus sont de bonne qualité et en progression constante. Cette technique, de projection directe de l'encre sur le substrat à imprimer, connaît un grand développement, particulièrement pour les impressions en petite quantité.

[0025] Les têtes d'impression jet d'encre ("printhead"),

utilisant la technologie "piézo", sont capables à ce jour de projeter un jet à 1440 x 1440 p.p.p. (point par pouce), c'est-à-dire de générer des petites surfaces encrées de moins de 980 μm^2 . Il est possible de régler les dimensions des gouttelettes projetées (de 1 à plus de 60 picolitres), d'avoir des surfaces d'impact de différents diamètres (30, 40, 50, 65, 70, 85 μm , par exemple)...

[0026] Des documents brevets - notamment les demandes EP-A-0 697 282, EP-A-1 120 248, EP-A-1 157 825, EP-A-1 157 827, EP-A-1 157 828, WO-A-0073065 et les brevets US-A-6,080,449 et US-A-6,136,889 - ont décrit l'utilisation de la technologie "jet d'encre" pour copier des plaques d'impression destinées à l'impression en offset humide. Une solution adéquate, généralement encrophile, est ainsi projetée sur lesdites plaques. Dans la pratique, les difficultés de mise en oeuvre sont nombreuses. En effet :

- il convient d'optimiser la nature de la solution projetée, en référence notamment aux gicleurs des têtes d'impression qui ont tendance à se boucher facilement, et
- malgré l'intervention opportune d'une sous-couche sur la plaque, il est délicat d'obtenir un dépôt de solution, adhérent, suffisamment épais, qui ne s'étale pas et qui soit résistant sur la machine à imprimer.

[0027] Le brevet US-A-6,315,916 décrit un procédé de copie d'une plaque offset humide pré-sensibilisée, revêtue d'un vernis encrophile photosensible négatif. Selon ledit procédé, une solution aqueuse alcaline (dont le pH est généralement compris entre 7,5 et 13,5) est projetée aux endroits où ledit vernis encrophile photosensible négatif doit rester sur ladite plaque pour prendre l'encre. En fait, selon ledit procédé :

- on projette ladite solution aqueuse alcaline,
- on chauffe la plaque en cause, à une température comprise entre 90 et 130°C, pendant 15 s à 3 min,
- on développe avec un révélateur classique pour ce type de plaques et on rince à l'eau.

[0028] Les surfaces du vernis, qui n'ont pas été rendues insolubles par la solution projetée, sont éliminées au développement/rinçage. La plaque ainsi copiée présente des surfaces de vernis encrophile, destinées à prendre l'encre et des surfaces hydrophiles (d'où le vernis a été éliminé) qui, mouillées, ne prendront pas l'encre.

[0029] La demande de brevet WO-A-0 178 984 décrit un procédé de copie d'une plaque d'impression, destinée à l'impression selon la technique de l'offset sec (dite "water-less"). Une telle plaque présente, sur un support convenable, une couche acceptant l'encre et une couche (à base de silicones) repoussant l'encre, appliquée sur la précédente. Selon le procédé de copie décrit, on projette un liquide de développement sur ladite couche (supérieure) repoussant l'encre aux endroits correspondant aux motifs à imprimer, puis on élimine ledit liquide de

développement chargé (dénudant ainsi la couche (inférieure) acceptant l'encre auxdits endroits correspondant auxdits motifs à imprimer). Le liquide de développement, demeurant actif lors de son élimination, cette élimination, inéluctablement, n'est pas parfaitement sélective. La qualité de l'impression est inexorablement affectée. L'homme du métier n'ignore pas, par ailleurs, que les domaines d'impression de l'offset sec et de l'offset humide sont des domaines distincts. L'invention, comme indiqué ci-dessus et développée ci-après, se situe dans le contexte de l'offset humide.

[0030] Dans un tel contexte, le Demandeur a conçu et mis au point l'invention présentement revendiquée. Celle-ci concerne un procédé original de copie de plaques d'impression, destinées à l'impression selon la technique de l'offset humide.

[0031] De façon classique, comme indiqué en amont :

- les plaques en cause comprennent un substrat de base qui présente une surface hydrophile recouverte d'une couche encrophile photosensible à base d'un vernis encrophile soluble dans un solvant ;
- le procédé de copie revendiqué comprend l'élimination sélective de la couche encrophile aux emplacements adéquats. Ces emplacements adéquats consistent évidemment principalement, voire uniquement, en ceux qui ne correspondent pas aux motifs à imprimer. Ils peuvent toutefois aussi inclure de petites surfaces ("surfaces d'allègement") dans des zones qui correspondent aux motifs à imprimer. Le Demandeur a en effet décrit et revendiqué, dans sa demande de brevet FR-A-2 660 245, déposée le 3 avril 1990, le principe de l'allègement en impression (l'introduction de petites surfaces non encrophiles, c'est-à-dire non imprimantes, dans les surfaces encrophiles imprimantes). Il a ensuite développé une technique tout à fait originale et satisfaisante pour la mise en oeuvre dudit allègement, en offset sec ou humide. Cette technique, décrite dans la demande WO-A-96 02868, fait intervenir, pour ledit allègement, de petites surfaces (des petits points), réparties de manière aléatoires, réparties selon un tramage stochastique. Ainsi, lors de la copie de plaques allégées, on a également une élimination partielle de la couche encrophile dans les emplacements correspondant aux motifs à imprimer (on allège lesdits emplacements).

[0032] De façon tout à fait originale :

ladite élimination sélective de la couche encrophile ne comprend pas d'étape d'insolation de celle-ci (ni au travers d'un film argentique, ni avec des lasers U.V. ou I.R.) ;

ladite élimination sélective de la couche encrophile comprend le dépôt de gouttelettes de solvant auxdits emplacements adéquats et le rinçage de la plaque pour l'évacuation du solvant déposé, alors chargé

en le vernis encrophile éliminé desdits emplacements et inactif (de sorte que ledit vernis encrophile est éliminé desdits emplacements et seulement desdits emplacements).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

[0033] De façon caractéristique, selon l'invention, un solvant de la couche encrophile intervient directement, pour mettre à nu le substrat de base de la plaque, aux emplacements ne correspondant pas aux motifs à imprimer et éventuellement, en sus, au niveau de petites surfaces d'allègement dans des emplacements correspondant aux motifs à imprimer. Ledit solvant est éliminé, chargé, de façon parfaitement sélective, dans la mesure où il est inactif (sans effet) lors du rinçage.

[0034] Pour son élimination au rinçage, le solvant est inactif. Selon une première variante, il est per se inactif. Par exemple, sur des plaques positives, intervenu chaud (actif), il se trouve ensuite refroidi (inactif). Selon une seconde variante, il est mis dans un contexte nouveau où il se trouve inactif. Le changement de contexte résulte généralement d'un changement d'état de la plaque en cause, par exemple, au niveau de la température de ladite plaque (plaque positive) ou au niveau de l'état de la couche photosensible de ladite plaque (plaque négative).

[0035] Selon le type de plaque en cause, plus précisément le type de couche photosensible en cause, on adapte les conditions pour faire intervenir le solvant, actif et pour l'éliminer, inactif.

[0036] Le procédé de l'invention, dans la mesure où l'action du solvant reste très ciblée, convient aussi bien pour copier des plaques classiques que pour copier des plaques allégées.

[0037] La nature du solvant en cause est évidemment à optimiser en fonction de la nature du vernis encrophile en cause et en fonction du mode exact d'intervention dudit solvant.

[0038] Il s'agit a priori d'un solvant aqueux, qui ne présente donc pas d'affinité avec ledit vernis, encrophile.

[0039] Il s'agit avantageusement d'une solution aqueuse alcaline ou acide, de façon particulièrement préférée d'une solution aqueuse alcaline.

[0040] Une telle solution aqueuse alcaline peut, de façon tout à fait logique, consister en un (ou être du type des) révélateur(s) utilisé(s) à ce jour avec les plaques pré-sensibilisées. Avantageusement, aux fins de mise en oeuvre du procédé de l'invention, pour être utilisés à titre de solvant, les révélateurs positifs (solutions aqueuses alcalines dont le pH est généralement compris entre 10,5 et 13,5) et négatifs (solutions aqueuses alcalines dont le pH est généralement compris entre 7,5 et 10) de l'art antérieur sont dilués ; lesdits révélateurs étant prévus pour développer, plein bain, un grand nombre de plaques. Leur formulation est en fait également avantageusement modifiée, voire simplifiée, au vu de leur nouvelle utilisation selon l'invention. Ainsi, les solvants, utilisables selon l'invention, renferment-ils avantageusement des additifs, tels des agents retardateurs de sécha-

ge (lesdits solvants doivent pouvoir être déposés, agir et être évacués, chargés, de préférence avant leur séchage).

[0041] On a également mentionné l'utilisation de solutions aqueuses acides, à titre de solvant. Une telle utilisation doit être compatible, bien évidemment avec la nature du vernis encrochophile en cause mais aussi avec la mise en oeuvre globale du procédé d'impression. Des vernis encrochophiles, solubles dans une solution aqueuse acide, sont à utiliser, soit avec des eaux de mouillage alcaline, soit après un traitement thermique, les rendant insolubles dans des eaux de mouillage acides.

[0042] Le solvant déposé agit généralement rapidement. Il est évacué, chargé, inactif, comme indiqué ci-dessus, par rinçage. Ledit rinçage est généralement mis en oeuvre avec de l'eau, notamment dans les contextes précisés ci-dessus d'intervention d'un solvant aqueux. Ledit rinçage peut faire intervenir beaucoup d'eau et être assisté mécaniquement. Des brosses, comme cela est courant dans les ateliers de copie, peuvent être sollicitées pour développer leur action.

[0043] Les gouttelettes de solvant déposées, lors de la mise en oeuvre du procédé de copie de l'invention, ont généralement un volume (une contenance) compris (e) entre 1 et 100 picolitres, avantageusement entre 4 et 30 picolitres. Lesdites gouttelettes n'ont pas forcément toutes le même volume. On prévoit, dans le cadre de la mise en oeuvre du procédé de l'invention, des dépôts conjoints de gouttelettes de différents volumes.

[0044] Lesdites gouttelettes sont généralement déposées dans des conditions qui impliquent des surfaces d'impact, gouttelettes/vernis encrochophile, dont le(s) diamètre(s) moyen(s) est(sont) compris entre 10 et 150 μm , avantageusement entre 30 et 85 μm .

[0045] On conçoit que selon la nature et la qualité du travail recherché, l'homme du métier est en mesure d'optimiser la taille desdites gouttelettes et leur mode de dépôt.

[0046] En référence audit mode de dépôt - mode d'intervention original du solvant du vernis encrochophile selon l'invention - on précise, de façon nullement limitative, ce qui suit.

[0047] Les gouttelettes de solvant peuvent être déposées, notamment projetées, par toute technique appropriée et notamment par jet d'encre. On indique, plus précisément que, selon une variante avantageuse, le dépôt des gouttelettes est assuré par une tête d'impression jet d'encre. En effet, on ne dépose pas de l'encre mais un solvant de vernis encrochophile. Pour ce faire, on utilise donc avantageusement une tête d'impression jet d'encre. On a parlé dans l'introduction du présent texte de ce type de dispositif, utilisé, à ce jour, pour imprimer directement un support.

[0048] La technologie du jet d'encre est en pleine évolution. Elle est particulièrement adaptée aux encres à base de solutions aqueuses.

[0049] On lui propose, selon l'invention, un domaine d'application tout à fait original.

[0050] Le procédé de l'invention a tout particulièrement été testé avec une machine de ce type, une "High Fidelity Inkjet Printer" ROLAND Modèle FJ-500/FJ-400, possédant des "têtes jet d'encre piézo" et utilisant la récente technologie double tête à diamètre de points variable. Elle peut être utilisée pour atteindre diverses résolutions et notamment celle déjà indiquée de 1440 x 1440 p.p.p. (point par pouce). Un chariot, équipé des têtes de jet (buses de projection) se déplace latéralement avec un régulier va-et-vient. Il permet des dépôts réguliers de solvant, sur une plaque qui défile, supportée à l'entrée et à la sortie par des plateaux. Le solvant en cause intervient avantageusement dans plusieurs têtes.

[0051] Dans un autre dispositif, la plaque est immobile et le chariot, équipé des têtes de jet, se déplace latéralement et progresse sur toute la longueur de la plaque.

[0052] L'impression jet d'encre est une technique d'impression familière à l'homme du métier. Le procédé de l'invention offre un débouché original à cette technique. Selon ledit procédé de l'invention, à la place des jets d'encre, interviennent des jets de solvant ; le solvant jeté étant ensuite, une fois chargé, éliminé.

[0053] Le procédé de l'invention, tel que décrit ci-dessus et illustré, de façon nullement limitative, par les exemples ci-après, peut être mis en oeuvre sur tout type de plaques, du type précisé ci-dessus (comprenant un substrat de base qui présente une surface hydrophile recouverte d'une couche photosensible encrochophile à base d'un vernis encrochophile intrinsèquement soluble dans un solvant) ; et notamment, les plaques pré-sensibilisées utilisées à ce jour (plaques positives et plaques négatives comportant une couche encrochophile photosensible).

[0054] Le procédé de l'invention consiste essentiellement en les deux opérations précisées ci-dessus : le dépôt des gouttelettes de solvant et le rinçage visant à éliminer le solvant déposé chargé ; étant évidemment entendu que ledit rinçage n'est mis en oeuvre qu'après le développement de l'action dudit solvant et l'arrêt de toute action dudit solvant.

[0055] Quel que soit le contexte de mise en oeuvre du procédé de l'invention, l'homme du métier est à même d'optimiser le timing et les conditions de mise en oeuvre de l'opération de rinçage.

[0056] Le procédé de l'invention, mis en oeuvre avec les plaques de l'art antérieur - plaques pré-sensibilisées (principales plaques existantes à ce jour) - comportent les opérations rappelées ci-dessus, modifiées et/ou complétées pour prendre en compte la photosensibilité du vernis encrochophile en cause.

[0057] Ainsi :

- le procédé de l'invention, mis en oeuvre pour copier une plaque positive dont la couche encrochophile est photosensible, ladite couche renfermant une quantité efficace d'au moins un inhibiteur de solubilité, comprend :

- l'intervention du solvant dans des conditions où

l'action dudit inhibiteur est neutralisée. On préconise tout particulièrement les conditions ci-après :

+ les gouttelettes dudit solvant sont déposées sur la plaque portée à une température comprise entre 40 et 90°C, avantageusement entre 55 et 65°C ; et/ou,
+ les gouttelettes dudit solvant sont déposées sur la plaque, portées à une température comprise entre 40 et 90°C, avantageusement entre 55 et 65°C ;

- le rinçage de la plaque pour l'évacuation dudit solvant, alors chargé en le vernis encrophile dissous et devenu inactif : dans des conditions de température de la plaque et/ou de température dudit solvant, adéquates.

[0058] L'intervention du solvant chaud et/ou du solvant sur une plaque chaude est particulièrement intéressante en ce qu'elle implique une action dudit solvant, très ciblée. En effet, lors de la mise en oeuvre du rinçage, ledit solvant chaud a refroidi et/ou ladite plaque chaude a refroidi, de sorte que ledit solvant est assurément inactif.

[0059] L'intervention du solvant sur une plaque positive pré-insolée est quasi exclue dans la mesure où elle implique inexorablement une action dudit solvant, beaucoup moins ciblée. En effet, lors de la mise en oeuvre du rinçage, le solvant, demeuré actif, exerce encore son action ;

- le procédé de l'invention, mis en oeuvre pour copier une plaque négative dont la couche encrophile est photosensible, ladite couche renfermant une quantité efficace d'au moins un agent d'insolubilisation, est mis en oeuvre comme indiqué ci-après.

[0060] Après le dépôt (la projection) des gouttelettes de solvant, on traite la plaque de façon à provoquer le durcissement de la couche encrophile aux emplacements non recouverts (non protégés) par lesdites gouttelettes. Le traitement en cause fait intervenir des rayons lumineux. Il consiste en une insolation. La plaque traitée est ensuite successivement rincée puis séchée.

[0061] L'action du solvant est ainsi parfaitement ciblée, on peut reproduire des motifs fins. Le rinçage est en effet mis en oeuvre après traitement et donc sans risque d'enlever un peu de vernis encrophile des endroits où il doit rester.

[0062] Quel que soit le mode exact de mise en oeuvre du procédé de l'invention, il peut se révéler opportun de le compléter, au final, par une cuisson de la plaque copiée. On vise ainsi à consolider la couche encrophile copiée. Une telle cuisson est une technique classique, mise en oeuvre pour permettre des tirages importants.

[0063] Le procédé de copie de l'invention, avantageusement mis en oeuvre en faisant appel à une technologie d'impression (l'impression jet d'encre) s'est révélé, de façon tout à fait surprenante, particulièrement perfor-

mant.

[0064] Les résultats satisfaisants obtenus n'étaient nullement évidents. En effet :

- 5 - le solvant s'est révélé capable d'enlever beaucoup de vernis encrophile. L'homme du métier n'ignore pas que les plaques présentent généralement des surfaces encrées, beaucoup moins importantes que les surfaces non encrées. Ainsi, la surface du texte d'un livre est-elle bien inférieure à la surface blanche, vierge, sans encre, dudit livre ;
- 10 - ledit solvant s'est révélé capable de développer son action de manière très ciblée. Il n'a pas enlevé un peu plus de vernis encrophile dans les parties foncées, là où les surfaces de vernis encrophiles à enlever sont très petites et les très petites surfaces de vernis encrophile des teintes claires ne sont pas parties, alors qu'elles sont totalement cernées lorsque le solvant en cause développe son action ;
- 15 - on a pu éviter la coalescence des gouttelettes de solvant intervenant.
- 20

[0065] Les reproductions mises en oeuvre avec les plaques copiées selon le procédé de l'invention sont d'une qualité comparable à celle des reproductions obtenues de façon classique (avec la même définition) avec des plaques photosensibles insolées.

[0066] Le procédé de copie de l'invention est un procédé fidèle, économique, écologique, simple d'utilisation. Pour sa mise en oeuvre, il n'exige pas un matériel coûteux. Il permet de copier des plaques à un prix de revient avantageux.

[0067] L'invention a été décrite ci-dessus en référence aux plaques pré-sensibilisées les plus utilisées à ce jour : plaques positives et négatives comportant une couche encrophile photosensible sur une base (métallique) à surface hydrophile. L'homme du métier comprend aisément qu'elle n'est pas strictement limitée à ce contexte.

[0068] En effet, la présente invention a notamment un autre débouché certain dans le domaine des plaques à surface bimétallique recouverte d'une couche photosensible dite couche réserve. L'homme du métier connaît également ce type de plaque.

[0069] La structure de ces plaques comporte un substrat de base à surface hydrophile (généralement en aluminium à surface maté ou en acier inoxydable) recouvert d'une fine couche métallique encrophile (généralement une couche de cuivre d'une épaisseur d'environ 2 µm), elle-même recouverte d'une couche photosensible (généralement un vernis).

[0070] Pour copier de telles plaques, à ce jour, on procède en trois étapes :

- on insole la couche photosensible,
- 55 - on développe et donc dénude, aux emplacements adéquats, la couche métallique encrophile (la couche de cuivre),
- on procède, sur les emplacements dénudés, à une

attaque chimique (du cuivre, par une solution à base de perchlorure de fer), pour dénuder la surface hydrophile desdites plaques.

[0071] La présente invention transposée dans ce contexte (élimination sélective de la couche photosensible par dépôt de solvant et rinçage) se substitue avantageusement aux premières étapes (insolation + développement) du procédé de l'art antérieur rappelé ci-dessus.

[0072] On a compris que la présente invention s'analyse globalement comme un procédé perfectionné de copiage de plaques d'impression, destinées à l'impression selon la technique de l'offset humide. Selon ledit procédé perfectionné, l'élimination sélective de la couche photosensible comprend :

- le dépôt de gouttelettes de solvant aux emplacements adéquats ; et
- le rinçage de la plaque pour l'évacuation du solvant déposé, alors chargé en la couche photosensible éliminée desdits emplacements et inactif.

[0073] L'invention est illustrée, de façon nullement limitative, par les exemples ci-après.

[0074] Les exemples 1 à 5 ont été mis en oeuvre avec des gouttelettes d'un solvant aqueux alcalin "A" ou d'un solvant aqueux alcalin "B" ;

"A" : solution aqueuse de pH 13, utilisée classiquement à titre de révélateur positif de plaques pré-sensibilisées positives de LITHOPLATE (ES).

"B" : solution aqueuse de pH 9,5, utilisée classiquement à titre de révélateur négatif des plaques pré-sensibilisées négatives de LITHOPLATE (ES).

[0075] Les gouttelettes sont déposées à l'aide d'un compte-gouttes ou projetées à l'aide des têtes jet d'encre d'une imprimante High Fidelity Inkjet Printer" de la société ROLAND (modèle FJ 500/FJ 400). Lesdites têtes sont alimentées à partir de cartouches renfermant le solvant "B".

Exemple 1

[0076] Trois gouttelettes du solvant "A" sont déposées sur le vernis (d'une couleur bleue, d'une épaisseur de 2,5 μm) encrochophile positif d'une plaque pré-sensibilisée positive de LITHOPLATE (ES) qui est respectivement chauffée à :

- 30°C : on observe alors aucun changement (t = 60 s) ;
- 55°C : les gouttelettes sont laissées 30 s. Après un rinçage à l'eau, il reste une légère teinte bleue, preuve qu'il reste alors du vernis sur l'aluminium hydrophile de la plaque (aux endroits où sont intervenues les gouttelettes) ;
- 55°C* : les gouttelettes sont laissées 60 s. Après un

rinçage à l'eau, on observe que tout le vernis est parti (aux endroits où sont intervenues les gouttelettes) ;

- 65°C* : les gouttelettes sont laissées 30 s. Après un rinçage à l'eau, on observe que tout le vernis est parti (aux endroits où sont intervenues les gouttelettes).

[0077] Les rinçages ci-dessus sont mis en oeuvre sur la plaque refroidie.

* L'inhibiteur de solubilité présent dans le vernis de la plaque est, à ces températures de la plaque, neutralisé.

Exemple 2

[0078] On procède comme à l'exemple 1, sauf que la plaque n'est pas chauffée et que le solvant "A" intervient à une température de 80°C. Ledit solvant "A" chaud est laissé 60 s sur la plaque (non chauffée). Il se refroidit et devient inactif. Après un rinçage à l'eau, on observe que tout le vernis est parti (aux endroits où sont intervenues les gouttelettes).

[0079] L'inhibiteur de solubilité présent dans le vernis de la plaque est neutralisé à cette température d'intervention du solvant aqueux alcalin.

Exemple 3

[0080] On procède comme aux exemples 1 et 2, plus précisément :

- en chauffant la plaque à 40°C ; et
- en déposant le solvant "A" à 40°C.

[0081] Ledit solvant "A" chauffé est alors laissé 180 s sur la plaque chauffée. On laisse refroidir le tout et on rince.

[0082] Le résultat obtenu est très satisfaisant.

Exemple 4

[0083] Trois gouttelettes de solvant "B" sont déposées sur le vernis (d'une couleur bleue claire, d'une épaisseur de 1,5 μm) encrochophile négatif d'une plaque pré-sensibilisée négative de LITHOPLATE (ES).

[0084] On laisse agir ledit solvant "B" pendant 15 s et on insole toute la surface du vernis négatif pour rendre dure et insoluble ladite surface non recouverte par ledit solvant "B".

[0085] On rince ensuite la plaque avec de l'eau. Aux endroits des gouttelettes le vernis est parti. Aux autres endroits, il est demeuré, très résistant en raison de l'insolation effectuée.

Exemple 5

[0086] L'exemple 4 est reproduit à l'échelle industrielle en utilisant les têtes jet d'encre de l'imprimante identifiée ci-dessus.

[0087] Les gouttelettes de solvant "B", projetées par ladite imprimante, ont un volume de 24 picolitres. Leur surface d'impact présente un diamètre de 55 μm .

[0088] L'enregistrement numérique représente des textes en Times New Roman (14).

[0089] La plaque négative utilisée (LITHOPLATE) a les dimensions suivantes : 510 x 400 x 0,30 (mm).

[0090] Les gouttelettes de solvant "B" sont projetées et la surface de la plaque est alors insolée, d'une manière classique, avec des tubes lumineux adéquats, de sorte que les surfaces non recouvertes dudit solvant "B" sont rendues dures et insolubles.

[0091] La plaque est alors rincée à l'eau puis séchée.

[0092] L'examen visuel indique une très bonne copie des textes.

[0093] Les plaques négatives ont été, pour la mise en oeuvre de cet exemple, manipulées en lumière ambiante jaune.

Exemple 6

[0094] La plaque utilisée est une plaque en aluminium (de dimensions : 510 x 400 x 0,30 mm) qui présente une surface traitée hydrophile recouverte successivement d'une couche de cuivre encrophile (d'une épaisseur d'environ 2 μm) puis d'une couche photosensible négative. Elle est commercialisée par la société "Printing Developments Inc (= P.D.L.)" (Racine USA).

[0095] Le solvant utilisé est le révélateur de ladite couche photosensible. Il est projeté, sous forme de gouttelettes d'un volume d'environ 40 picolitres. La surface d'impact desdites gouttelettes a un diamètre moyen d'environ 60 μm .

[0096] La projection est réalisée selon un enregistrement numérique qui représente des textes en Times New Roman (16).

[0097] La plaque est ensuite insolée de sorte que sa couche photosensible soit rendue insoluble dans le révélateur, l'insolation n'agissant évidemment que sur les surfaces de ladite couche photosensible non recouvertes par le solvant.

[0098] La plaque est ensuite rincée, séchée et recouverte d'une solution de morsure du cuivre, fournie par la société P.D.I. Cette solution élimine le cuivre aux endroits rendus accessibles par élimination de la couche photosensible et dénude l'aluminium hydrophile à ces mêmes endroits.

[0099] Après rinçage et, au besoin élimination de la couche photosensible par action d'un solvant adéquat, la plaque présente une surface encrophile (Cu) et une surface hydrophile (sa surface traitée) apte à être mouillée et à repousser l'encre.

[0100] L'examen visuel montre que la copie est bonne.

La plaque convient à plusieurs millions d'impression.

Revendications

5

1. Procédé pour copier une plaque d'impression, destinée à l'impression selon la technique de l'offset humide, ladite plaque comprenant un substrat de base et une couche photosensible soluble dans un solvant, ledit procédé comprenant l'élimination sélective de ladite couche photosensible aux emplacements adéquats et étant **caractérisé en ce que** ladite élimination sélective comprend :

10

15

- le dépôt de gouttelettes dudit solvant auxdits emplacements adéquats ; et
- le rinçage de la plaque pour l'évacuation du solvant déposé, alors chargé en la couche photosensible éliminée desdits emplacements et inactif.

20

2. Procédé selon la revendication 1, pour copier une plaque d'impression, comprenant un substrat de base métallique qui présente une surface hydrophile recouverte d'une couche métallique encrophile, elle-même recouverte d'une couche photosensible soluble dans un solvant, ledit procédé comprenant l'élimination sélective de ladite couche photosensible selon la revendication 1 suivie d'une attaque chimique de ladite couche métallique encrophile, dénuée aux emplacements adéquats.

25

30

3. Procédé selon la revendication 1, pour copier une plaque d'impression, destinée à l'impression selon la technique de l'offset humide, ladite plaque comprenant un substrat de base qui présente une surface hydrophile recouverte d'une couche encrophile photosensible à base d'un vernis encrophile soluble dans le solvant ; ledit procédé comprenant l'élimination sélective de ladite couche encrophile aux emplacements adéquats et étant **caractérisé en ce que** ladite élimination sélective comprend :

35

40

45

- le dépôt de gouttelettes dudit solvant auxdits emplacements adéquats ; et
- le rinçage de la plaque pour l'évacuation du solvant déposé, alors chargé en le vernis encrophile éliminé desdits emplacements et inactif.

50

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les gouttelettes déposées consistent en des gouttelettes d'une solution aqueuse alcaline ou acide, avantageusement alcaline et **en ce que** ledit rinçage est un rinçage à l'eau.

55

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** lesdites gouttelettes ont un(des) volume(s) compris entre 1 et 100 pico-

litres, avantageusement entre 4 et 30 picolitres, et sont déposées dans des conditions qui impliquent des surfaces de contact, gouttelettes/couche photosensible, dont le(s) diamètre(s) moyen(s) est(sont) compris entre 10 et 150 μm , avantageusement entre 30 et 85 μm .

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** ledit dépôt des gouttelettes est assuré par une tête d'impression jet d'encre.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, mis en oeuvre pour copier une plaque positive dont la couche encrophile est photosensible, ladite couche renfermant une quantité efficace d'au moins un inhibiteur de solubilité, **caractérisé en ce que** ledit solvant intervient dans des conditions où l'action dudit inhibiteur est neutralisée :

- les gouttelettes dudit solvant étant déposées sur la plaque portée à une température comprise entre 40 et 90°C, avantageusement entre 55 et 65°C ; et/ou,

- les gouttelettes dudit solvant étant déposées sur la plaque, portées à une température comprise entre 40 et 90°C, avantageusement entre 55 et 65°C ;

et **en ce que** ledit solvant est évacué, par rinçage, dans des conditions de température de la plaque et/ou de lui-même, où il est inactif.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, mis en oeuvre pour copier une plaque négative dont la couche encrophile est photosensible, ladite couche renfermant une quantité efficace d'au moins un agent d'insolubilisation, **caractérisé en ce que** ledit dépôt des gouttelettes est suivi d'un traitement provoquant le durcissement de la couche encrophile aux emplacements non recouverts par lesdites gouttelettes ; ledit traitement étant suivi dudit rinçage puis d'un séchage.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, **caractérisé en ce qu'**il comprend en sus une cuisson de la plaque copiée.

Claims

1. A method of copying a printing plate intended for printing using the wet offset technique, said plate comprising a base substrate and a photosensitive layer which is soluble in a solvent, said method comprising selectively eliminating said photosensitive layer at suitable locations and being **characterized in that** said selective elimination comprises:

- depositing droplets of said solvent at said suitable locations; and
- rinsing the plate to evacuate the deposited solvent which by then is charged with the photosensitive layer eliminated from said locations and is inactive.

2. The method according to claim 1 for copying a printing plate, comprising a metallic base substrate which has a hydrophilic surface coated with an ink-accepting metallic layer which is itself coated with a photosensitive layer which is soluble in a solvent, said method comprising selectively eliminating said photosensitive layer in accordance with claim 1, followed by chemical attack of said ink-accepting metallic layer which has been denuded at suitable locations.

3. The method according to claim 1 for copying a printing plate intended for printing using the wet offset technique, said plate comprising a base substrate which has a hydrophilic surface coated with a photosensitive ink-accepting layer based on an ink-accepting lacquer which is soluble in the solvent; said method comprising selectively eliminating said ink-accepting layer at suitable locations and being **characterized in that** said selective elimination comprises:

- depositing droplets of said solvent at said suitable locations; and
- rinsing the plate to evacuate the deposited solvent which by then is charged with the ink-accepting lacquer eliminated said locations and is inactive.

4. The method according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that** the deposited droplets of droplets of an alkaline or acidic aqueous solution, advantageously alkaline, and **in that** said rinsing is with water.

5. The method according to any one of claims 1 to 4, **characterized in that** the volume(s) of said droplets is(are) in the range 1 picoliter to 100 picoliters, advantageously in the range 4 picoliters to 30 picoliters, and said droplets are deposited under conditions which produce droplet/photosensitive layer contact surfaces the mean diameter(s) of which is (are) in the range 10 μm to 150 μm , advantageously in the range 30 μm to 85 μm .

6. The method according to any one of claims to 5, **characterized in that** said deposition of droplets is carried out using an inkjet printhead.

7. The method according to any one of claims 3 to 6, carried out to copy a positive plate the ink-accepting layer of which is photosensitive, said layer compris-

ing an effective quantity of at least one solubility inhibitor, **characterized in that** said solvent is employed under conditions in which the action of said inhibitor is neutralized:

- the droplets of said solvent being deposited on the plate, which is heated to a temperature in the range 40°C to 90°C, advantageously in the range 55°C to 65°C; and/or
- the droplets of said solvent being deposited on the plate, the droplets being heated to a temperature in the range 40°C to 90°C, advantageously in the range 55°C to 65°C ;and

in that said solvent is evacuated, by rinsing, at a plate and/or solvent temperature at which the solvent is inactive.

8. The method according to any one of claims 3 to 6, carried out to copy a negative plate the ink-accepting layer of which is photosensitive, said layer comprising an effective quantity of at least one insolubilizing agent, **characterized in that** said deposition of droplets is followed by a treatment causing hardening of the ink-accepting layer at locations not covered by said droplets; said treatment being followed by said rinsing then by drying.
9. The method according to any one of claims 3 to 8, **characterized in that** it further comprises baking the copied plate.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Kopieren einer Druckplatte, die für den Druck in Naß-Offset-Technik bestimmt ist, wobei die Platte ein Grundsubstrat und eine in einem Lösungsmittel lösliche lichtempfindliche Schicht aufweist, wobei das Verfahren das selektive Entfernen der lichtempfindlichen Schicht an den entsprechenden Stellen umfaßt und **dadurch gekennzeichnet ist, daß** das selektive Entfernen folgendes umfaßt:
 - das Abscheiden von Tröpfchen des Lösungsmittels an den entsprechenden Stellen, und
 - das Abspülen der Platte zum Entfernen des abgeschiedenen, dann mit der von den Stellen entfernten lichtempfindlichen Schicht beladenen und inaktiven Lösungsmittels.
2. Verfahren nach Anspruch 1, zum Kopieren einer Druckplatte, die ein metallisches Grundsubstrat umfaßt, das eine wasseranziehende Oberfläche aufweist, die mit einer farbannehmenden Metallschicht überzogen ist, welche ihrerseits mit einer in einem Lösungsmittel löslichen lichtempfindlichen Schicht überzogen ist, wobei das Verfahren das selektive

Entfernen der lichtempfindlichen Schicht nach Anspruch 1 umfaßt, an das sich ein chemisches Ätzen der farbannehmenden, an den entsprechenden Stellen freigelegten Metallschicht anschließt.

5

3. Verfahren nach Anspruch 1, zum Kopieren einer Druckplatte, die für den Druck in Naß-Offset-Technik bestimmt ist, wobei die Platte ein Grundsubstrat umfaßt, das eine wasseranziehende Oberfläche aufweist, die mit einer farbannehmenden, lichtempfindlichen Schicht auf der Basis eines in dem Lösungsmittel löslichen farbannehmenden Lackes überzogen ist, wobei das Verfahren das selektive Entfernen der farbannehmenden Schicht an den entsprechenden Stellen umfaßt und **dadurch gekennzeichnet ist, daß** das selektive Entfernen folgendes umfaßt:

10

15

- das Abscheiden von Tröpfchen des Lösungsmittels an den entsprechenden Stellen, und
- das Abspülen der Platte zum Entfernen des abgeschiedenen, dann mit dem von den Stellen entfernten farbannehmenden Lack beladenen und inaktiven Lösungsmittels.

20

25

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, das** die abgeschiedenen Tröpfchen aus Tröpfchen einer alkalischen oder sauren, vorteilhafterweise alkalischen, wäßrigen Lösung bestehen und daß das Abspülen ein Spülen mit Wasser ist.

30

35

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Tröpfchen ein Volumen (Volumina) zwischen 1 und 100 Pikolitern, vorteilhafterweise zwischen 4 und 30 Pikolitern haben und unter Bedingungen abgeschieden werden, die Kontaktflächen - Tröpfchen/lichtempfindliche Schicht - voraussetzen, deren mittlere(r) Durchmesser zwischen 10 und 150 µm, vorteilhafterweise zwischen 30 und 85 µm liegt (liegen).

40

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Abscheiden der Tröpfchen mittels eines Tintenstrahl Druckkopfes sichergestellt wird.

45

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, das durchgeführt wird, um eine Positivplatte zu kopieren, deren farbannehmende Schicht lichtempfindlich ist, wobei die Schicht eine wirkungsvolle Menge wenigstens eines Löslichkeitsinhibitors einschließt, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Lösungsmittel unter Bedingungen zum Einsatz kommt, unter denen die Wirkung des Inhibitors neutralisiert ist:

50

55

- wobei die Tröpfchen des Lösungsmittels auf der auf eine Temperatur zwischen 40 und 90°C, vorteilhafterweise zwischen 55 und 65°C er-

wärmen Platte abgeschieden werden, und/
oder

- die Tröpfchen des Lösungsmittels auf eine
Temperatur zwischen 40 und 90°C, vorteilhaft-
erweise zwischen 55 und 65°C erwärmt auf der
Platte abgeschieden werden, 5

und daß das Lösungsmittel unter Temperaturbedin-
gungen der Platte und/oder seiner selbst, unter de-
nen es inaktiv ist, abgespült wird. 10

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, das
durchgeführt wird, um eine Negativplatte zu kopie-
ren, deren farbannehmende Schicht lichtempfindlich
ist, wobei die Schicht eine wirkungsvolle Menge we-
nigstens eines Mittels zum Unlöslichmachen ein-
schließt, **dadurch gekennzeichnet, daß** sich an
das Abscheiden der Tröpfchen eine Behandlung an-
schließt, die das Aushärten der farbannehmenden
Schicht an den nicht mit den Tröpfchen überzogenen
Stellen bewirkt, wobei sich an die Behandlung das
Spülen, dann eine Trocknung anschließt. 15
20

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 8, **da-
durch gekennzeichnet, daß** es außerdem ein Här-
ten der kopierten Platte umfaßt. 25

30

35

40

45

50

55

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 3635709 A [0011]
- US 3046120 A [0011]
- US 3188210 A [0011]
- US 4259434 A [0011]
- US 4123276 A [0019]
- US 5466559 A [0019]
- EP 0697282 A [0026]
- EP 1120248 A [0026]
- EP 1157825 A [0026]
- EP 1157827 A [0026]
- EP 1157828 A [0026]
- WO 0073065 A [0026]
- US 6080449 A [0026]
- US 6136889 A [0026]
- US 6315916 A [0027]
- WO 0178984 A [0029]
- FR 2660245 A [0031]
- WO 9602868 A [0031]