



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 322 655**

51 Int. Cl.:
G03F 7/085 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01)
G03F 7/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05110961 .9**
96 Fecha de presentación : **18.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1788434**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.05.2007**

54 Título: **Método para fabricar una plancha de impresión litográfica.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.06.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.06.2009

73 Titular/es: **Agfa Graphics N.V.**
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

72 Inventor/es: **Van Damme, Marc;**
Williamson, Alexander y
Gries, Willi-Kurt

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 322 655 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para fabricar una plancha de impresión litográfica.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para fabricar una plancha de impresión litográfica en virtud de la cual el precursor de plancha de impresión de fotopolímero que funciona en negativo, que comprende un compuesto que puede interactuar con el soporte, se expone como imagen y se revela fuera de prensa en una unidad de engomado con una solución de engomado, de manera que se revela y se engoma la plancha en una sola etapa.

Antecedentes de la invención

En impresión litográfica, se monta lo que se denomina copia maestra, como pueda ser una plancha de impresión, sobre un cilindro de la prensa de impresión. La copia maestra lleva una imagen litográfica en su superficie y se obtiene así una copia impresa al aplicar tinta sobre dicha imagen y transferir después la tinta desde la copia maestra al material receptor, que suele ser típicamente papel. Según el modo convencional, denominado impresión litográfica en "húmedo", se suministran tanto la tinta como una solución acuosa de mojado (también llamado líquido de mojado) a la imagen litográfica que consiste en áreas oleófilas (o hidrófobas, es decir, que aceptan la tinta, y repelen el agua) y áreas hidrófilas (u oleófilas, es decir, que aceptan el agua y repelen la tinta). En la llamada impresión driográfica, la imagen litográfica consiste en áreas que aceptan la tinta y abhesivas de tinta (que repelen la tinta) y durante la impresión driográfica solamente se suministra la tinta a la copia maestra.

Las copias maestras se obtienen generalmente a través del llamado método de ordenador a película (CtF) en el que se llevan a cabo varias etapas antes de la prensa como selección de los caracteres de imprenta, escaneado, separación de colores, tramado, compatibilidad de sobreimpresión, trazado e imposición, digitalmente y se transfiere cada selección de color a una película de artes gráficas utilizando una filmadora. Tras el procesado, se puede utilizar la película como máscara para la exposición de un material de imagen llamado precursor de plancha y tras el procesado de la plancha, se obtiene una plancha de impresión que se puede utilizar como copia maestra. Desde 1995 aproximadamente, el método llamado "ordenador a plancha" (CtP) ha suscitado cada vez mayor interés. Este método, también llamado "directo-a-plancha" obvia la creación de película, ya que se transfiere el documento digital directamente al precursor de plancha de impresión por medio de lo que se denomina un dispositivo de CtP. Un precursor de plancha de impresión para CtP se denomina normalmente plancha digital.

Las planchas digitales se pueden dividir de forma general en tres categorías: (i) planchas de plata, que funcionan con arreglo al mecanismo de transferencia por difusión de sal de plata; (ii) planchas de fotopolímero que contienen una composición fotopolimerizable que se endurece con la exposición a la luz y (iii) planchas térmicas en las que el mecanismo de copiado de la imagen se impulsa por calor o por conversión de luz en calor. Las planchas térmicas se sensibilizan principalmente a través de láser de infrarrojo que emite a 830 nm o 1064 nm. Los fotopolímeros se pueden sensibilizar para luz azul, verde o roja (es decir en el intervalo de longitud de onda comprendido entre 450 y 750 nm), para la luz ultravioleta (es decir en el intervalo de longitud de onda comprendido entre 350 nm y 450 nm) o para luz de infrarrojo (es decir, en el intervalo de longitud de onda comprendido entre 750 y 1500 nm). El uso de fuentes de láser cada vez está más extendido para exponer el precursor de plancha de impresión que se sensibiliza a una longitud de onda de láser correspondiente. Típicamente, se puede utilizar un láser Ar (488 nm) o un láser FD-YAG (532 nm) para exponer una plancha de fotopolímero sensibilizada con luz visible. La disponibilidad a gran escala de diodos de láser violeta y azul de bajo costo, desarrollados en su origen para el almacenamiento de datos mediante DVD, ha posibilitado la producción de dispositivos de CtP que operan a una longitud de onda más corta. Más específicamente, se han realizado los láser de semiconductor que emiten a entre 350 nm y 450 nm utilizando un material InGaN. Se puede utilizar un diodo de láser de infrarrojo que emite en torno a 830 nm o un láser Nd-YAG que emite a en torno 1060 nm.

Típicamente, se procesa la plancha de fotopolímero en un agente de revelado alcalino que tiene un pH > 10. Actualmente, la mayoría de las planchas litográficas comerciales requieren un proceso de engomado adicional después de revelar las planchas expuestas y antes de colocarlas en la prensa, con el fin de proteger la plancha de la contaminación, v.g., por oxidación, huellas de los dedos, grasas, aceite o polvo, o del daño, v.g., el que pueda producirse por arañazos durante el manejo de la plancha. Dicha etapa de engomado adicional no resulta cómoda para el usuario final ya que es una etapa que requiere tiempo y además una estación de engomado adicional.

En WO 02/101469 se describe un método para procesar un elemento que se puede copiar en imagen útil como precursor de plancha de impresión litográfica que se puede revelar con un compuesto alcalino, en el que se revela y se engoma el elemento con una solución de revelado-engomado alcalina acuosa que comprende un compuesto polihidroxílico hidrosoluble que tiene una estructura específica.

En EP 1.342.568 se describe un método para obtener una plancha de impresión litográfica termosensible revelándose el precursor calentado como imagen, que comprende un recubrimiento de partículas de polímero termoplástico hidrófobo que sufre coalescencia al calentarse, con una solución de goma. Un modo de realización práctico para este tipo de planchas de impresión fue introducido por Agfa con la marca comercial Azura.

ES 2 322 655 T3

En US 6.027.857; US 6.171.735; US.6.420.089; US 6.071.675; US 6.245.481; US 6.387.595; US 6.482.571; US 6.576.401 y US 6.548.222 se describe un método para preparar una plancha de impresión litográfica, en el que se monta una plancha de fotopolímero, después de la exposición como imagen, sobre una prensa y se procesa en prensa aplicando tinta y solución de mojado para eliminar las áreas sin exponer del soporte. Asimismo, en US 2003/16577 y US 2004/13968 se describe un método en el que se puede procesar una plancha que comprende una capa fotopolimerizable en un proceso en prensa con solución de mojado y tinta o con un agente de revelado acuoso no alcalino. Se puede añadir también un compuesto para favorecer la adhesión al precursor de plancha de impresión para mejorar la capacidad de revelado del proceso en prensa y para mejorar la durabilidad de la plancha en el proceso de impresión. Típicamente, estos compuestos tienen un enlace etilénicamente insaturado y un grupo funcional capaz de adsorberse en la superficie del soporte. Se pueden utilizar otros compuestos y polímeros como compuesto para favorecer la adhesión. El compuesto puede estar presente en la capa fotopolimerizable o en una capa intermedia entre el soporte y la capa fotopolimerizable, tal como se describe en EP 851.299, EP 1.091.251; US 2004.214.105, EP 1.491.356 US 2005.39620; EP 1.495.866; EP 1.500.498; EP 1.520.694 y EP 1.557.262.

Un primer problema asociado con el proceso en prensa de dichas planchas de impresión de fotopolímero es la falta de estabilidad a la luz del día, es decir, la imagen no es estable antes del procesado y por lo tanto, la plancha expuesta ha de procesarse en el plazo de un corto período de tiempo tras la exposición. No obstante, dado que el procesado en prensa no es posible durante el trabajo de impresión, el usuario final se ve obligado a esperar hasta que se haya completado el trabajo de impresión anterior antes de poder montar la plancha expuesta en una prensa y procesar. Como resultado, la exposición de la plancha para el siguiente trabajo de impresión debe demorarse hasta inmediatamente antes de completar el anterior trabajo de impresión, con el fin de evitar que la plancha sin procesar se vea afectada por la luz ambiente. Alternativamente, se debe mantener la plancha expuesta guardada de la luz, pero también en este caso se reduce la facilidad de uso y la comodidad que va asociada normalmente v.g., con las planchas de fotopolímero sensibles a infrarrojo y violeta.

Un segundo problema que queda sin resolver en la técnica anterior en cuanto a las planchas de fotopolímero que se pueden procesar en prensa es la falta de imagen visible entre la exposición y el procesado. Si bien se conoce la adición de un colorante al recubrimiento fotosensible para obtener una imagen visible tras la eliminación de las áreas no expuestas del recubrimiento con el procesado, esto no permite distinguir una plancha expuesta de una plancha sin exponer inmediatamente después de la exposición como imagen, y mucho menos inspeccionar la calidad de imagen tras la exposición, ya que la imagen visible se revela solamente tras el procesado en prensa. Por otra parte, las planchas que se pueden procesar en prensa normalmente no contienen un colorante porque la separación en prensa de las áreas sin imprimir del recubrimiento pueden causar contaminación de la solución de mojado y/o la tinta y puede suponer un número de copias impresas inaceptable antes de que desaparezca la contaminación de dicho colorante.

Un tercer problema asociado con el procesado en prensa con solución de mojado y tinta es la insuficiente limpieza de las áreas no expuestas.

En JP 02 304441 A se describe una plancha de impresión planográfica fotosensible que comprende una capa fotosensible fotopolimerizable, un compuesto polimerizable que tiene un enlace etilénicamente insaturado y un iniciador de fotopolimerización, formado sobre un soporte de aluminio. Dicho soporte está revestido previamente con un polímero que tiene un grupo que comprende un grupo etilénicamente insaturado representado por una estructura específica y un grupo funcional que tiene un ácido con contenido en P tal como queda representado con una estructura específica en la cadena lateral en forma de una capa intermedia.

En JP 10 282679 A se describe una plancha de impresión planográfica fotosensible de tipo negativo que tiene una capa intermedia especificada y una capa fotosensible fotopolimerizable especificada sobre un sustrato. Se recubre la superficie del sustrato con un agente de acoplamiento de silano que tiene un enlace doble etilénico polimerizable de adición y un compuesto que tiene al menos una cadena de óxido de alquileo y al menos un grupo (met)acrilóilo en una molécula.

En WO 2005/111727, se describe un método para obtener una plancha de impresión litográfica en el que se revela el precursor expuesto como imagen con una solución de engomado.

Compendio de la invención

El objeto de la presente invención consiste en proporcionar un método para la obtención de una plancha de impresión litográfica por medio de un precursor de plancha de fotopolímero, que se es percibido por el usuario como un método que no requiere una etapa de procesado y en el que la plancha expuesta puede mantenerse a la luz ambiente durante un período de tiempo ilimitado antes de montarla en la prensa. Este objeto se consigue a través del método definido en la reivindicación 1, que presenta el rasgo específico de que el precursor expuesto como imagen se procesa fuera de prensa por medio de una solución de goma. Dado que se eliminan las áreas no expuestas de la plancha de fotopolímero a través de la etapa de engomado, la imagen litográfica ya no puede verse afectada por la luz ambiente del día. Al contrario, una mayor exposición a la luz del día únicamente aumentaría el grado de polimerización de las áreas expuestas, es decir, reforzaría más que deterioraría la imagen. Por otra parte, los autores de la presente invención han observado que con la adición de un compuesto capaz de interactuar con el soporte, en adelante denominado también "compuesto de promoción de la adherencia", se obtiene una plancha de impresión de alta capacidad con la capacidad de imprimir un ciclo de larga duración de imágenes de alta resolución, incluso cuando se omite la etapa

ES 2 322 655 T3

de precalentamiento entre la exposición y el procesado con goma. Este ciclo prolongado se mejora además cuando se lleva a cabo esta etapa de precalentamiento.

5 Un objeto más de la presente invención consiste en proporcionar un método para obtener una plancha de impresión litográfica por medio de un precursor de plancha de fotopolímero, que es percibido por el usuario como un método que no requiere una etapa de procesado y en el que la plancha expuesta puede mantenerse a la luz ambiente durante un período de tiempo ilimitado antes de montarse en la prensa, y en el que se proporciona una imagen visible antes de montar la plancha en la prensa. El objeto se realiza por adición de un colorante al recubrimiento de la plancha de fotopolímero. Dado que se separan las áreas sin impresión del recubrimiento en las unidades de engomado, no existe el riesgo de contaminación de la solución de mojado o la tinta durante el comienzo del trabajo de impresión.

Otros modos de realización específicos de la invención quedan definidos en las reivindicaciones adjuntas.

15 Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la presente invención se proporciona un método para fabricar una plancha de impresión litográfica que comprende las siguientes etapas:

20 (a) proporcionar un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende:

(i) un soporte que tiene una superficie hidrófila o al que se le proporciona una capa hidrófila;

(ii) un recubrimiento sobre dicho soporte que comprende una capa fotopolimerizable y, opcionalmente, una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte,

25 (b) exponer como imagen dicho recubrimiento en un dispositivo de CtP,

(c) opcionalmente, calentar el precursor en una unidad de precalentamiento;

30 (d) revelar el precursor fuera de prensa en una unidad de engomado por tratamiento del recubrimiento del precursor con una solución de goma, eliminado de este modo las áreas no expuestas del recubrimiento desde el soporte,

en virtud de lo cual dicho recubrimiento comprende además un compuesto capaz de interactuar con el soporte, estando presente dicho compuesto en dicha capa fotopolimerizable y/o en dicha capa intermedia.

35 En la presente invención, se expone como imagen fuera de prensa el precursor de plancha de impresión por medio de un dispositivo de CtP, es decir un aparato de exposición de láser adecuado para la exposición como imagen de un precursor. El precursor utilizado en el método de la presente invención funciona en negativo, de manera que en las áreas expuestas, se endurece el recubrimiento. En este sentido, "endurecido" significa que el recubrimiento se hace insoluble o no dispersable para la solución de goma y esto puede conseguirse a través de la polimerización y/o reticulación del recubrimiento.

45 Después del copiado de imagen, opcionalmente, se calienta el precursor de plancha, lo que se llamará en adelante "pre-calentado", para favorecer o para acelerar la polimerización y/o reacción de reticulación. La etapa de precalentamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida preferiblemente entre aproximadamente 80°C y 150°C y durante un tiempo de detención comprendido preferiblemente entre aproximadamente 5 segundos y 1 minuto, preferiblemente, en una unidad de precalentamiento equipada con elementos de calentamiento como lámparas IR, lámparas UV, aire caliente, un rodillo de metal calentado, etc.

50 Después de la etapa de copiado de imagen o la etapa de precalentamiento opcional, se trata el precursor de plancha con una solución de engomado, en virtud de lo cual se eliminan las áreas del recubrimiento no expuestas del soporte y en virtud de lo cual la superficie hidrófila del soporte en las áreas no expuesta se protege por la adsorción del agente de engomado. Este procesado con goma tiene el beneficio adicional de que, gracias al resto de agente de goma que queda en la plancha en las áreas no expuestas, no se requiere una etapa de engomado adicional para proteger la superficie del soporte en las áreas no expuestas. Como resultado de ello, la imagen litográfica no quedará afectada por la luz del día ambiental ni por la contaminación.

55 En la etapa de impresión, se monta la plancha sobre el cilindro de plancha de la prensa de impresión y se comienza el proceso de impresión. El método de la presente invención tiene la ventaja adicional de que se puede conseguir una mejor duración del ciclo. Debe entenderse como "mejor duración del ciclo" que se aumenta el número de láminas impresas de alta calidad, es decir, imágenes de alta resolución sin virado. Se puede aumentar más aún dicho número cuando se lleva a cabo la etapa de precalentamiento.

65 Solución de goma

Típicamente, una solución de goma consiste en un líquido acuoso que comprende uno o más compuestos protectores de superficie que son capaces de proteger la imagen litográfica de una plancha de impresión contra la contaminación, v.g., oxidación, huellas de los dedos, grasa, aceite o polvo y contra el daño, v.g., de arañazos que se puedan

ES 2 322 655 T3

producir durante el manejo de la plancha. Entre los ejemplos adecuados de dichos compuestos se incluyen polímeros hidrófilos de formación de película o agentes tensioactivos. La capa que queda sobre la plancha tras el tratamiento con la solución de goma comprende preferiblemente entre 0,005 y 20 g/m² del compuesto protector de la superficie, más preferiblemente entre 0,010 y 10 g/m², siendo sobre todo preferible entre 0,020 y 5 g/m².

5 En la presente descripción, todas las concentraciones de los compuestos presentes en la solución de goma se expresan como porcentaje en peso (% en peso o % p/p) en relación con la solución de goma lista para su uso, a no ser que se indique de otro modo. Normalmente, se puede suministrar una solución de goma como una solución concentrada que es diluida por el usuario final añadiendo agua a la solución de goma lista para su uso antes de utilizarla con arreglo a las instrucciones del proveedor; normalmente, se diluye 1 parte de goma con 1 parte a 10 partes de agua.

15 Entre los polímeros preferibles para su uso como compuesto de protección en la solución de goma se incluyen goma arábica, pululano, derivados de celulosa como carboxi metil celulosa, carboxi etil celulosa o metil celulosa, (ciclo)dextrina, poli(alcohol vinílico), poli(vinil pirrolidona), polisacárido, homo- y copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico o acrilamida, un copolímero de éter vinil metílico y anhídrido maléico, un copolímero de acetato de vinilo y anhídrido maléico o un copolímero de estireno y anhídrido maléico. Entre los polímeros que se prefieren sobre todo se incluyen homo- o copolímeros de monómeros que contienen grupos carboxílico, sulfónico o fosfónico o las sales de los mismos, v.g., ácido (met)acrílico, acetato de vinilo, ácido estiren sulfónico, ácido vinil sulfónico, ácido vinil fosfónico y ácido acrilamido propano sulfónico.

20 Entre los ejemplos de tensioactivos para su uso como agente de protección de superficie se incluyen agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos. La solución de goma puede comprender también uno o más de los polímeros hidrófilos mencionados como agentes protectores de superficie y, además, uno o más tensioactivos para mejorar las propiedades superficiales de la capa recubierta. La tensión superficial de la solución de goma es preferiblemente de 20 a 50 nM/m.

La solución de goma comprende preferiblemente un agente tensioactivo aniónico, más preferiblemente, un agente tensioactivo aniónico en el que el grupo aniónico es un grupo ácido sulfónico.

30 Entre los ejemplos de agente tensioactivo aniónico se incluyen alifatos, abietatos, hidroxialcano sulfonatos, alcanosulfonatos, dialquilsulfosuccinatos, alquil bencenosulfonatos de cadena lineal, alquilbencenosulfonatos ramificados, alquilnaftaleno sulfonatos, alquilfenoxi polioxietileno propil sulfonatos, sales de éteres de polioxietileno alquil sulfonatos, N-metil-N-oleiltauratos sódicos, N-aquilsulfosuccinatos disódicos de monoamida, sulfonatos de petróleo, aceite de ricino sulfatado, aceite talow sulfatado, sales de ésteres sulfúricos de alquil ésteres alifáticos, sales de ésteres alquil sulfúricos, ésteres sulfúricos de éteres de polioxietileno alquilo, sales de ésteres sulfúricos de monoglicéridos alifáticos, sales de ésteres sulfúricos de éteres de polioxietileno alquil fenilo, sales de ésteres sulfúricos de éteres de polioxietileno estirilfenilo, sales de ésteres alquil fosfóricos, sales de ésteres fosfóricos de éteres de polioxietilenoalquilo, sales de ésteres fosfóricos de éteres de polioxietileno alquil fenilo, compuestos parcialmente saponificados de copolímeros de estireno-anhídrido maléico, compuestos parcialmente saponificados de copolímeros de olefina-anhídrido maléico y condensados de naftaleno sulfonato formalina. Se prefieren en particular entre todos estos agentes tensioactivos aniónicos dialquil sulfosuccinatos, sales de ésteres alquilsulfúricos y alquil naftaleno sulfonatos.

45 Entre los ejemplos específicos de agentes tensioactivos aniónicos adecuados se incluyen disulfonato de dodecifenoxi benceno sódico, la sal sódica de naftalensulfonato alquilado, disulfonato de metileno dinaftaleno disódico, dodecil bencenosulfonato sódico, difenilóxido de alquilo sulfonato, perfluoroalquilsulfonato potásico o de amonio y dioctil sulfosuccinato sódico.

50 Entre los ejemplos adecuados de agentes tensioactivos no iónicos se incluyen éteres de polioxietileno alquilo, éteres de polioxietileno alquil arilo en los que el grupo arilo puede ser un grupo fenilo, un grupo naftilo o un grupo heterocíclico aromático, éteres de polioxietileno poliestiril fenilo, éteres de polioxietileno polioxipropileno alquilo, polímeros de bloque de polioxietileno polioxipropileno, ésteres parciales de ácidos glicerinalifáticos, ésteres parciales de ácido sorbitano alifático, ésteres parciales de ácido pentaeritritol alifático, ésteres de propileno glicol monoalifático, ésteres parciales de ácidos sacarosa-alifático, ésteres parciales de ácido polioxietileno sorbitano alifático, ésteres parciales de ácidos polioxietileno sorbitol alifático, ésteres polietileno glicol alifáticos, ésteres parciales de ácidos poli-glicerina alifáticos, aceites de ricino polioxietilenados, ésteres parciales de ácidos polioxietileno glicerina alifático, dietanol aminas alifáticas, N,N-bis-2-hidroxialquil aminas, alquilaminas de polioxietileno, ésteres trietanol amino alifáticos, y óxidos de trialquil amina. Se prefieren en particular entre estos los agentes tensioactivos no iónicos éteres de polioxietileno alquil fenilo, éteres de polioxietileno alquil naftilo y polímeros de bloque de polioxietileno polioxipropileno. Asimismo, se pueden utilizar de manera similar agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos fluorínicos y silicónicos.

60 Se pueden utilizar dos o más de estos agentes tensioactivos mencionados en combinación. Por ejemplo, puede ser preferible una combinación de dos o más agentes tensioactivos aniónicos diferentes o una combinación de un agente tensioactivo aniónico y un agente tensioactivo no iónico. La cantidad de dicho agente tensioactivo no está limitada específicamente, pero preferiblemente está comprendida entre 0,01 y 30% en peso, más preferiblemente entre 0,05 y 20% en peso.

De acuerdo con la presente invención, la solución de goma tiene un valor de pH comprendido preferiblemente entre 3 y 9, más preferiblemente entre 4,5 y 8,5, siendo sobre todo preferible entre 5 y 7. El pH de la solución de goma se

ES 2 322 655 T3

ajusta normalmente con un ácido mineral, un ácido orgánico o una sal inorgánica en una cantidad comprendida entre 0,01 y 15% en peso, preferiblemente entre 0,02 y 10% en peso. Entre los ejemplos de ácidos minerales se incluyen ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido metafosfórico. Especialmente, los ácidos orgánicos se utilizan como agentes para el control del pH y como agentes de desensibilización. Entre los ejemplos de ácidos orgánicos se incluyen ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos, o sales de los mismos, v.g., succinatos, fosfatos, fosfonatos, sulfatos y sulfonatos. Entre los ejemplos específicos de ácido orgánico se incluyen ácido cítrico, ácido acético, ácido oxálico, ácido malónico, ácido p-toluensulfónico, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido levulínico, ácido fítico y ácido fosfónico orgánico.

La solución de goma comprende preferiblemente además una sal inorgánica. Entre los ejemplos de sal inorgánica se incluyen nitrato de magnesio, fosfato sódico monobásico, fosfato sódico dibásico, sulfato de níquel, hexametafosfato sódico y tripolifosfato sódico. Se prefiere sobre todo un dihidrogen fosfato de metal alcalino como KH_2PO_4 o NaH_2PO_4 . Se pueden utilizar otras sales inorgánicas como agentes para inhibir la corrosión, v.g., sulfato de magnesio o nitrato de zinc. El ácido mineral, ácido orgánico o sal inorgánica pueden utilizarse en solitario o en combinación con uno o más de ellos.

De acuerdo con otro modo de realización de la presente invención, la solución de goma como agente de revelado en el procesado de la plancha comprende preferiblemente una mezcla de un agente tensioactivo aniónico y una sal inorgánica. En esta mezcla, el agente tensioactivo aniónico es preferiblemente un tensioactivo aniónico con un grupo ácido sulfónico, más preferiblemente una sal de metal alcalino de un ácido difeniléter sulfónico mono- o di-alquil sustituido, y la sal inorgánica es preferiblemente una sal de fosfato mono- o dibásica, más preferiblemente un dihidrogen fosfato de metal alcalino, más preferiblemente KH_2PO_4 o NaH_2PO_4 .

De acuerdo con otro modo de realización de la presente invención, la solución de goma que comprende una mezcla de un agente tensioactivo aniónico y una sal inorgánica tiene preferiblemente un valor de pH comprendido entre 3 y 9, más preferiblemente entre 4 y 8, siendo sobre todo preferible entre 5 y 7.

Además de los componentes que se han mencionado, puede estar presente también un agente de humectación como etilen glicol, propilen glicol, trietilen glicol, butilen glicol, hexilen glicol, dietilen glicol, dipropilen glicol, glicerina, trimetilol propano y diglicerina en la solución de goma. El agente de humectación se puede utilizar en solitario o combinando uno o más de ellos. En general, el agente de humectación mencionado se utiliza preferiblemente en una cantidad comprendida entre 1 y 25% en peso.

Asimismo, puede estar presente un compuesto de quelato en la solución de goma. El calcio y otras impurezas contenidas en el agua de dilución pueden producir efectos negativos en la impresión y causar de este modo la contaminación de la materia impresa. Este problema se puede eliminar añadiendo un compuesto de quelato al agua de dilución. Entre los ejemplos preferibles de dicho compuesto de quelato se incluyen ácidos fosfónicos o ácidos fosfonoalcano tricarbónicos orgánicos. Entre los ejemplos específicos se incluyen sales de potasio y sodio de ácido etilen diamino tetraacético, ácido dietilen triamina pentaacético, ácido trietilen tetra-amina hexa-acético, ácido hidroxil etil etilendiamina triacético, ácido nitrilo triacético, ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y ácido amino tri(metilenfosfónico). Además de las sales sódica y potásica de estos agentes quelantes, son útiles las sales de amina orgánica. La cantidad preferible de dicho agente de quelación que se añade está comprendida entre 0,001 y 5% en peso en relación con la solución de goma en la forma diluida.

Asimismo, puede estar presente un agente antiséptico y anti-espumante en la solución de goma. Entre los ejemplos de dicho antiséptico se incluyen fenol, derivados del mismo, formalina, derivados de imidazol, dehidroacetato sódico, derivados de 4-isotiazolina-3-ona, benzoisotiazolina-3-ona, derivados de benzotriazol, derivados de amidinagunidina, sales de amonio cuaternario, derivados de piridina, derivados de quinolina, derivados de guanidina, diazina, derivados de triazol, derivados de oxazol y oxazina. La cantidad preferible de dicho antiséptico que se añada será la adecuada para que pueda ejercer un efecto estable sobre bacterias, hongos, levaduras y similares. Si bien, depende del tipo de bacteria, hongo y levadura, preferiblemente está comprendida entre 0,01 y 4% en peso, en relación con la solución de goma en forma diluida. Asimismo, preferiblemente, se pueden utilizar dos o más antisépticos en combinación para que ejerzan un efecto antiséptico sobre varios hongos y bacterias. El agente anti-espumante consiste preferiblemente en agentes anti-espumantes de silicona. Entre dichos agentes anti-espumantes, se puede utilizar un agente anti-espumante de tipo dispersión en emulsión o de tipo solubilizado. La cantidad apropiada de dicho agente anti-espumante que se añade está comprendida entre 0,001 y 1,0% en peso, en relación con la solución de goma en forma diluida.

Además de los componentes que se han mencionado, puede estar presente un agente de receptividad de tinta en la solución de goma si se desea. Entre los ejemplos de dichos agentes de receptividad de tinta se incluyen aceite de trementina, xileno, tolueno, heptano inferior, nafta disolvente, querosina, licor mineral, hidrocarburos como fracción de petróleo que tiene un punto de ebullición comprendido entre aproximadamente 120°C y aproximadamente 250°C, diéster ftalatos (v.g., ftalato de dibutilo, ftalato de diheptilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de di(2-etilhexilo), ftalato de dinonilo, ftalato de didecilo, ftalato de dilaurilo, ftalato de butilbencilo), ésteres dibásicos alifáticos (v.g., adipato de dioctilo, adipato de butilglicol, azelato de dioctilo, sebacato de dibutilo, sebacato de di(2-etilhexilo), sebacato de dioctilo), triglicéridos epoxidados (v.g., aceite de soja epoxi), fosfatos de éster (v.g., fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, fosfato de triscloroetilo) y plastificantes que tienen un punto de solidificación de 15°C o menos y un punto de ebullición de 300°C o más a una presión atmosférica, como ésteres de benzoatos (v.g., benzoato de bencilo). Entre los ejemplos de otros disolventes que se pueden utilizar en combinación con estos disolventes se incluyen cetonas (v.g.,

ES 2 322 655 T3

ciclohexanona), hidrocarburos halogenados (v.g., dicloruro de etileno), éteres de etilen glicol (v.g., éter etilen glicol monometílico, éter etilen glicol monofenílico, éter etilen glicol monobutílico), ácidos alifáticos (v.g., ácido caproico, ácido enático, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecílico, ácido láurico, ácido tridecílico, ácido mirístico, ácido pentadecílico, ácido palmítico, ácido heptadecílico, ácido esteárico, ácido nonadecánico, ácido aráquico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido heptacosanóico, ácido montánico, ácido melísico, ácido lacérico, ácido isovalérico) y ácidos alifáticos insaturados (v.g., ácido acrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido undecílico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido cetolético, ácido erúxico, ácido butecídico, ácido sórbico, ácido linoléico, ácido linolénico, ácido araquidónico, ácido propiónico, ácido estearólico, ácido clupanodónico, ácido tarírico, ácido licánico). Preferiblemente, es un ácido alifático que es líquido a una temperatura de 50°C, más preferiblemente tiene de 5 a 25 átomos de carbono, siendo sobre todo preferible que tenga de 8 a 21 átomos de carbono. El agente de receptividad de tinta puede utilizarse en solitario o combinando dos o más de ellos. El agente de receptividad de tinta se utiliza preferiblemente en una cantidad comprendida entre 0,01% y 10% en peso, más preferiblemente entre 0,05 y 5% en peso. Este agente de receptividad de tinta puede estar presente en una emulsión aceite-en-agua o se puede solubilizar con la ayuda de un agente solubilizante.

La viscosidad de la solución de goma puede ajustarse en un valor comprendido, v.g., entre 1,7 y 5 mPa.s, añadiendo compuestos para aumentar la viscosidad, como poli(óxido de etileno) o polialcohol vinílico, v.g., que tienen un peso molecular comprendido entre 10^4 y 10^7 . Dichos compuestos pueden estar presentes en una concentración comprendida entre 0,01 y 10 g/l.

Una goma de horneado tiene una composición similar a la descrita, existiendo una preferencia adicional hacia los compuestos que no se evaporan a las temperaturas de horneado habituales. Las soluciones de goma de horneado o las soluciones de engomado por horneado pueden ser soluciones acuosas de dodecil fenoxi benceno disulfonato sódico, ácido naftalen sulfónico alquilado, óxido de alquil disfenilo sulfonado, ácido metilen dinaftalen sulfónico, etc. Otras soluciones de engomado contienen un componente de polímero hidrófilo y un componente de ácido orgánico. Otras soluciones de engomado de horneado contienen la sal potásica del ácido hidroxietiliden difosfónico. Otras soluciones de engomado por horneado más contienen un compuesto sulfosuccinamato y ácido fosfórico.

El ángulo de contacto entre la solución de goma de horneado y la plancha se reduce preferiblemente por adición de al menos un agente tensioactivo. Entre los agentes tensioactivos preferibles se incluyen poliglicoles no iónicos y acrilatos de poliéster alifáticos perfluorados.

La viscosidad de la solución de goma de horneado se lleva a un valor comprendido entre 1,7 cP y 5 cP, más preferiblemente entre 2 y 4,5 cP por adición de al menos un compuesto para aumentar la viscosidad. Entre los compuestos para aumentar la viscosidad preferibles se incluyen compuestos de polímero hidrófilos, más preferiblemente óxidos de polietileno. Dichos óxidos de polietileno tienen preferiblemente un peso molecular comprendido entre 100.000 y 10.000.000, más preferiblemente entre 500.000 y 5.000.000. Se utilizan preferiblemente en una concentración comprendida entre 0,01 y 10 g/l, más preferiblemente entre 0,05 y 5 g/l.

En otro modo de realización, las soluciones de engomado por horneado comprenden (a) agua, (b) al menos un polímero hidrófilo y (c) al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en ácidos orgánicos hidrosolubles que comprenden al menos dos funciones ácido y que se seleccionan del grupo que consiste en ácido benceno carboxílico, ácido benceno sulfónico, ácido benceno fosfónico, ácido alcano fosfónico y sales hidrosolubles de los mismos. Los compuestos (b) y (c) mencionados que se disuelven en la solución acuosa de acuerdo con la presente invención son los adecuados para que no se evaporen a las temperaturas de horneado habituales. La capa protectora que se forma se mantiene hidrosoluble, incluso después del horneado, y se puede recuperar fácilmente sin dañar la plancha de impresión.

El componente (b) comprende en particular los siguientes polímeros hidrófilos: N-polivinil-pirrolidona, éter polivinil-metílico, copolímeros que contienen unidades etileno y unidades de anhídrido maléico, homopolímeros o copolímeros que contienen unidades de ácido vinil fosfónico, unidades de ácido vinil metil fosfónico, y/o unidades de ácido acrílico y/o polialquilen glicol, como polietilen glicol.

El componente (C) comprende en particular, ácidos benceno disulfónicos, ácidos benceno policarboxílicos que tienen de 3 a 6 grupos carboxilo, ácidos alcano difosfónicos que tienen de 1 a 3 átomos de carbono en el grupo alcano, ácidos alcano difosfónicos que contienen grupo carboxilo que tienen de 5 a 9 átomos de carbono en el grupo alcano, y/o una de las sales hidrosolubles de estos ácidos (preferiblemente sales de metal alcalino o sales de amonio). Entre los ejemplos específicos de componente (C) se incluyen ácido benceno-1,3-disulfónico, ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico (ácido trimelítico), ácido benceno 1,2,4,5-tetracarboxílico (ácido piromelítico), ácido benceno hexacarboxílico (ácido melítico), ácido metano difosfónico (difosfano metano), ácido 4,4-difosfano-heptano-1,7-diyóico (ácido 3,3-difosfano-pimeico) y las sales sódicas de estos ácidos. En otros modos de realización, la solución de engomado por horneado para su uso puede contener adicionalmente ácidos hidroxi-policarboxílicos, como ácido cítrico y/o sales de los mismos, alcanodiolos hidrosolubles que tienen al menos 4 átomos de carbono, como hexanodiol-(1,6)- y agentes tensioactivos (preferiblemente tensioactivos aniónicos o no iónicos) como alquil aril sulfonatos, sulfonatos de éter de alquil fenol y un tensioactivo natural (v.g., Saponina). En los documentos v.g., EP-A 222.297; EP-A 1.025.992; DE-A 2.626.473 y US 4.786.581 se pueden encontrar ejemplos específicos de soluciones de goma para horneado adecuadas, e ingredientes y concentraciones de los mismos.

El soporte

Un soporte litográfico particularmente preferible es un soporte de aluminio electroquímicamente graneado y anodizado. El graneado y anodizado de soportes de aluminio es muy conocido. El ácido utilizado para el graneado puede consistir v.g., en ácido nítrico o ácido sulfúrico. El ácido utilizado para el graneado comprende preferiblemente cloruro de hidrógeno. Se pueden emplear también mezclas de v.g., cloruro de hidrógeno y ácido acético. La reacción entre los parámetros de anodizado y graneado electroquímico como el voltaje de los electrodos, la naturaleza y concentración del electrolito ácido o el consumo de potencia, por un lado, y la calidad litográfica obtenida en lo que se refiere a Ra y el peso anódico (g/m^2 de Al_2O_3 formado en la superficie de aluminio) por otro, son muy conocidos. Se pueden encontrar más detalles sobre la relación entre los diversos parámetros de producción y Ra o peso anódico v.g., en el artículo "Management of Change in the Aluminium Printing Industry" de F.R. Mayers, publicado en el ATB Metallurgie Journal, volumen 42 nr 1-2 (2002) página 69.

El soporte de aluminio anodizado puede ser sometido a lo que se llama un tratamiento post-anódico para mejorar las propiedades hidrófilas de su superficie. Por ejemplo, se puede silicar el soporte de aluminio tratando su superficie con una solución de silicato sódico a una temperatura elevada, v.g., 95°C . Alternativamente, se puede aplicar un tratamiento de fosfato que implica el tratamiento de la superficie de óxido de aluminio con una solución de fosfato que puede contener además un fluoruro inorgánico. Asimismo, la superficie de óxido de aluminio puede enjuagarse con un ácido cítrico o solución de citrato. Este tratamiento puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o se puede llevar a cabo a una temperatura ligeramente elevada de aproximadamente 30 a 50°C . Un tratamiento también interesante implica el enjuagado de la superficie de óxido de aluminio con una solución de bicarbonato. Asimismo, es posible tratar la superficie de óxido de aluminio con ácido polivinil fosfónico, ácido polivinil metil fosfónico, ésteres de ácido fosfórico de polialcohol vinílico, poliácido vinil sulfónico, poliácido vinil bencenosulfónico, ésteres de ácido sulfúrico de polialcohol vinílico y acetales de polialcoholes vinílicos formados por reacción con un aldehído alifático sulfonado.

Se puede llevar a cabo otro tratamiento post-anódico útil con una solución de un ácido poliacrílico o un polímero que comprende al menos 30% en moles de unidades monoméricas de ácido acrílico, v.g., GLASCOL E15, un ácido poliacrílico, disponible en el comercio por ALLIED COLLOIDS.

El soporte de aluminio anodizado o graneado puede consistir en un material de tipo lámina, como por ejemplo una plancha o puede consistir en un elemento cilíndrico como, por ejemplo, una manga, que puede deslizarse en torno al cilindro de impresión de una prensa de impresión.

El soporte puede consistir también en un soporte flexible al que se puede proporcionar una capa hidrófila, que se denominará en adelante "capa base". El soporte flexible es v.g., papel, una película plástica o aluminio. Entre los ejemplos preferibles de películas plásticas se incluyen película de poli(tereftalato de etileno), película de polinaftalato de etileno, una película de acetato de celulosa, una película de poliestireno, una película de policarbonato, etc. El soporte de película plástica puede ser opaco o transparente.

La capa base es preferiblemente una capa hidrófila reticulada obtenida a partir de un aglutinante hidrófilo reticulado con un agente de endurecimiento como formaldehído, glioxal, poliisocianato o tetra-alquilortosilicato hidrolizado. Es particularmente preferible este último. El grosor de la capa base hidrófila puede variar dentro del intervalo de $0,2$ a $25 \mu\text{m}$ y es preferiblemente de 1 a $10 \mu\text{m}$. Se pueden encontrar más detalles de los modos de realización preferibles de la capa base v.g., en EP-A 1.025.992.

El recubrimiento

El recubrimiento sobre el soporte comprende al menos una capa que comprende una composición fotopolimerizable, denominándose también dicha capa en adelante "capa fotopolimerizable". Dicho recubrimiento puede comprender además una capa de barrera al oxígeno, que comprende un polímero hidrosoluble o hinchable con agua, sobre dicha capa fotopolimerizable, denominándose también dicha capa de barrera también "capa superior" o "barniz de sobreimpresión" o "capa de barniz de sobreimpresión". Dicho recubrimiento puede comprender además una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte.

La capa fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable, un iniciador de polimerización capaz de endurecer dicho compuesto polimerizable en las áreas expuestas y un aglutinante. El recubrimiento comprende además un compuesto para promover la adherencia que está presente en la capa fotopolimerizable o en la capa intermedia.

El grosor del recubrimiento oscila preferiblemente entre $0,4$ y 10 g/m^2 , más preferiblemente entre $0,5$ y 5 g/m^2 , siendo sobre todo preferible entre $0,6$ y 3 g/m^2 .

La capa fotopolimerizable tiene un grosor de recubrimiento comprendido preferiblemente entre $0,4$ y $5,0 \text{ g/m}^2$, más preferiblemente entre $0,5$ y $3,0 \text{ g/m}^2$, siendo sobre todo preferible entre $0,6$ y $2,2 \text{ g/m}^2$.

Compuesto para favorecer la adherencia

El compuesto para favorecer la adherencia consiste en un compuesto que es capaz de interactuar con dicho soporte, preferiblemente, un compuesto que tiene un enlace etilénicamente insaturado polimerizable por adición y un grupo

ES 2 322 655 T3

funcional que puede interactuar con el soporte, más preferiblemente un grupo funcional que es capaz de interactuar con un soporte de aluminio anodizado o graneado. Con el término “interactuar” se entiende cada tipo de reacción o proceso físico y/o químico en virtud del cual, se forma una unión entre el grupo funcional y el soporte que puede consistir en un enlace covalente, una unión iónica, una unión de complejo, una unión de coordinado, una unión de puente con hidrógeno, y que se puede formar a través de un proceso de adsorción, una reacción química, una reacción con ácido-base, una reacción de formación de complejo o una reacción de un grupo quelante o un ligando. El compuesto para favorecer la adherencia puede estar presente en la capa fotopolimerizable y/o la capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte.

El compuesto para favorecer la adherencia puede seleccionarse entre al menos uno de los compuestos de bajo peso molecular o compuestos poliméricos que se describen en EP-A 851.299 desde las líneas 22 de la página 3 a la línea 1 en la página 4, EP-A 1.500.498 desde el párrafo [0023] en la página 7 hasta el párrafo [0052] en la página 20, EP-A 1.495.866 en el párrafo [0030] en la página 5 hasta el párrafo [0049] en la página 11, EP-A 1.091.251 desde el párrafo [0014] en la página 3 hasta el párrafo [0018] en la página 20, y EP-A 1.520.694 desde el párrafo [0023] en la página 6 hasta el párrafo [0060] en la página 19. Los compuestos preferibles son los compuestos que comprenden un grupo fosfato o fosfonato como grupo funcional capaz de adsorberse sobre un soporte de aluminio y que comprende un grupo reactivo de enlace doble etilénico polimerizable por adición, especialmente los que se describen en EP-A 851.299 desde las líneas 22 en la página 3 hasta la línea 1 en la página 4 y EP-A- 1.500.498 desde el párrafo [0023] en la página 7 hasta el párrafo [0052] en la página 20. También son preferibles los compuestos que comprenden grupos trialkiloxi silano, que se denominarán también en adelante grupos “trialcoxi silano”, siendo el alquilo preferiblemente metilo o etilo o estando los grupos trialkiloxi silano al menos parcialmente hidrolizados en grupos silanol, como grupo funcional capaz de adsorberse sobre el soporte, especialmente agentes de acoplamiento de silano que tienen un grupo reactivo de enlace doble etilénico polimerizable por adición, tal como se describe en EP-A 1.557.262, párrafo [0279] en la página 49 y EP-A 1.495.866 párrafo [0030] en la página 5 hasta el párrafo [0049] en la página 11.

El compuesto para favorecer la adherencia puede estar presente en la capa fotopolimerizable en una cantidad comprendida entre 1 y 50% en peso, preferiblemente entre 3 y 30% en peso, más preferiblemente entre 5 y 20% en peso de los componentes no volátiles en la composición.

El compuesto para favorecer la adherencia puede estar presente en la capa intermedia en una cantidad de aproximadamente 50% en peso, preferiblemente, al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso, siendo sobre todo preferible 100% en peso de los componentes no volátiles de la composición.

La capa intermedia opcional tiene un grosor de recubrimiento comprendido preferiblemente entre 0,001 y 1,5 g/m², más preferiblemente entre 0,003 y 1,0 g/m², siendo sobre todo preferible entre 0,005 y 0,7 g/m².

Compuesto polimerizable e iniciador de polimerización

De acuerdo con uno de los modos de realización de la presente invención, dicho monómero u oligómero polimerizable consiste en un monómero u oligómero que comprende al menos un grupo funcional epoxi o éter vinílico y dicho iniciador es un generador de ácido de Bronsted capaz de generar ácido libre, opcionalmente en presencia de un sensibilizador, tras la exposición, denominándose en adelante dicho iniciador también “fotoiniciador catiónico” o “iniciador catiónico”.

Entre los monómeros epoxi polifuncionales adecuados se incluyen por ejemplo carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano, adipato de bis(3,4-epoxiciclohexil metilo), resina epoxídica de bisfenol A epoclorohidrina difuncional y resina epoxídica de epiclorohidrina tetrafenilol etano multifuncional.

Entre los fotoiniciadores catiónicos adecuados se incluyen por ejemplo hexafluoroantimonato de triaril sulfonio, hexafluorofosfato de triarilsulfonio, hexafluoroantimonato de diarylodonio, y s-triazina sustituida con haloalquilo. Se señala que la mayor parte de los iniciadores catiónicos son también iniciadores de radicales libres porque, además de generar ácido de Bronsted, también generan radicales libres durante la fotodescomposición o la descomposición térmica.

De acuerdo con un modo de realización más preferible de la presente invención, dicho monómero u oligómero polimerizable es un compuesto etilénicamente insaturado, que tiene al menos un grupo etilénico terminal, denominado en adelante “monómero polimerizable por radicales libres”, y dicho iniciador es un compuesto que es capaz de generar radicales libres, opcionalmente, en presencia de un sensibilizador, tras la exposición, denominándose en adelante dicho iniciador “iniciador de radicales libres”.

Entre los monómeros polimerizables por radicales libres adecuados se incluyen, por ejemplo monómeros de (met)acrilato multifuncionales (como ésteres de (met)acrilato de etilen glicol, trimetilol propano, pentaeritritol, etilen glicol etoxilado y trimetilol propano etoxilado, (met)acrilato uretanado multifuncional, (met)acrilato epoxilado) y diacrilatos de amina oligomérica. Los monómeros (met)acrílicos también pueden tener otro enlace doble o grupo epóxido, además del grupo (met)acrilato. Los monómeros de (met)acrilato también pueden contener una funcionalidad ácida (como ácido carboxílico) o básica (como amina).

Se puede utilizar cualquier iniciador de radicales libres que sea capaz de generar radicales libres directamente o en presencia de un sensibilizador tras la exposición como iniciador de radicales libres de la presente invención. Entre los iniciadores de radicales libres adecuados se incluyen por ejemplo los derivados de acetofenona (como 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil-2-morfolino propan-1-ona), benzofenona; bencilo; cetocumarina (como 3-benzoil-7-metoxicumarina y 7-metoxi-cumarina), xantona, tioxantona, benzoína o una antraquinona sustituida con alquilo; sales -onio (como hexafluoroantimonato de diariliodonio, triflato de diariliodonio, hexafluoroantimonato (4-(2-hidroxitetradecil-oxi)-fenil)-feniliodonio, hexafluorofosfato de triaril sulfonio, p- toluensulfonato de triarilsulfonio, hexafluoroantimonato de (3-fenil-propan-2-onil) triarilsulfonio, y hexafluorofosfato de N-etoxi(2-metil)piridinio y las sales onio que se describen en las patentes EE.UU. N° 5.955.238; 6.037.098 y 5.629.354); sales de borato (como trifenil(n-butil)borato de tetrabutilamonio, trifenil(n-butil)borato de tetraetilamonio, tetrafenilborato de difeniliodonio y trifenil(n-butil)borato de trifenilsulfonio y sales de borato como las descritas en las patentes EE.UU. N° 6.232.038; y 6.218.076); s-triazinas sustituidas con haloalquilo (como 2,4-bis-(triclorometil)-6-(p-metoxiestiril)-s-triazina; 2,4-bis(tricloro-metil)-6-(4-metoxi-naft-1-il)-s-triazina; 2,4-bis(triclorometil)-6-piperonil-s-triazina y 2,4-bis(triclorometil)-6-[(4-etoxi-etilenoxi)-fen-1-il]-s-triazina y s-triazinas como las descritas en la patente EE.UU. N° 5.955.238, 6.037.098; 6.010.824 y 5.629.354); y titanoceno (bis(eta 9-2-4-ciclopentadien-1-il) bis[2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)fenil]titanio). Las sales onio, las sales de borato y las s-triazinas son iniciadores de radicales libres preferibles. Las sales diariliodonio y las sales triaril sulfonio son sales onio preferibles. Las sales triarilalquil borato son sales borato preferibles. Las s-triazinas sustituidas con ticlorometilo son s-triazinas preferibles.

Se pueden utilizar los iniciadores de fotopolimerización conocidos en la composición de la presente invención, en un modo de realización preferible de la presente invención, la composición fotopolimerizable según la presente invención comprende un compuesto hexaaril-bisimidazol (HABI; dímero de triaril-imidazol) como iniciador de la fotopolimerización en solitario o en combinación con otros fotoiniciadores.

En DE 1470 154 se describe un procedimiento para la preparación de hexaaril bisimidazoles y su uso en las composiciones fotopolimerizables se documenta en EP 24 629; EP 107.792; US 4.410.621; EP 215.453; y DE 3.211.312. Los derivados preferibles son v.g. 2,4,5,2',4',5'-hexafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-bromofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2,4-diclorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetraquis(3-metoxifenil)bisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetraquis(3,4,5-trimetoxifenil)-bisimidazol, 2,5,2',5'-tetraquis(2-clorofenil)-4,4'-bis(3,4-dimetoxifenil)bisimidazol, 2,2'-bis(2,6-diclorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-nitrofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-di-o-tolil, 4,5,4',5'-tetrafenil bisimidazol, 2,2'-bis(2-etoxifenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol y 2,2'-bis(2,6-difluorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol. La cantidad de fotoiniciador HABI oscila típicamente entre 0,01 y 30% en peso, preferiblemente, entre 0,5 y 20% en peso, en relación con el peso total de los componentes no volátiles de la composición fotopolimerizable.

Se puede conseguir una sensibilidad muy alta en el contexto de la presente invención al combinar un abrillantador óptico como sensibilizador y un hexa aril bisimidazol como fotoiniciador.

Entre las clases adecuadas de fotoiniciadores que no son compuestos hexa aril bisimidazol se incluyen cetonas aromáticas, sales onio aromáticas, peróxidos orgánicos, compuestos tio, compuestos de éster de cetoxima, compuestos de borato, compuestos de azinio, compuestos de metaloceno, compuestos de éster activo y compuestos que tienen un enlace carbono-halógeno, pero, preferiblemente, la composición comprende un iniciador de la fotopolimerización que no comprende boro y en particular, se prefiere un iniciador de la fotopolimerización que comprende un compuesto de no boro. En EP-A 1.091.247 se pueden encontrar ejemplos más específicos de fotoiniciadores adecuados para la presente invención. Otros iniciadores preferibles son trihalo metil sulfonas.

Preferiblemente, se utilizan compuestos de hexa-aril bisimidazol y/o compuestos de metaloceno en solitario o combinados con otros fotoiniciadores adecuados, en particular cetonas aromáticas, sales onio aromáticas, peróxidos orgánicos, compuestos tío, compuestos de éster de cetoxima, compuestos azinio, compuestos de éster activos o compuestos que tienen un enlace halógeno carbono.

En un modo de realización preferible de la presente invención, los compuestos de hexa-aril bisimidazol constituyen más del 50% en moles, preferiblemente al menos 80% en moles, siendo particularmente preferible al menos 90% en moles de todos los fotoiniciadores utilizados en la composición de fotopolimerización de la presente invención.

De acuerdo con otro modo de realización de la presente invención, dicho monómero u oligómero polimerizable puede consistir en una combinación de un monómero o un oligómero que comprende al menos un epoxi y un grupo con función éter vinílico y un compuesto etilénicamente insaturado polimerizable, que tiene al menos un grupo etilénico terminal y dicho iniciador puede consistir en una combinación de un iniciador catiónico y un iniciador de radicales libres. Un monómero o un oligómero que comprende al menos un epoxi y un grupo con función éter vinílico y un compuesto etilénicamente insaturado polimerizable, que tiene al menos un grupo etilénico terminal puede ser el mismo compuesto, conteniendo el compuesto tanto grupo etilénico como epoxi y grupo éter vinílico. Entre los ejemplos de dichos compuestos se incluyen monómeros acrílicos con función epoxi, como acrilato de glicidilo. El iniciador de radicales libres y el iniciador catiónico puede ser el mismo compuesto, si el compuesto es capaz de generar radicales libres y ácido libre. Entre los ejemplos de dichos compuestos se incluyen diversas sales onio, como diaril hexafluoroantimonato de diaril-yodonio y s-triazinas, como 2,4-bis(triclorometil)-6-[(4-etoxietilenoxi)fen-1-il]-s-triazina que son capaces de generar tanto radicales libres como el ácido libre en presencia de un sensibilizador.

ES 2 322 655 T3

La capa fotopolimerizable puede comprender también un monómero multifuncional. Dicho monómero contiene al menos dos grupos funcionales seleccionados entre un grupo etilénicamente insaturado y/o un grupo epoxi o éter vinílico. En US. 6.410.205, US 5.049.479; EP 1079276; EP 1369232; EP 1369231; EP 1341040; US 2003/0124460; EP 1241002; EP 1288720 y en el libro de referencia que incluye los documentos de referencia citados: Chemistry & Technology UV & EB formulation for coatings, inks & paints - Volumen 2 - Prepolymers and Reactive Diluents for UV and EB Curable Formulations de N.S. Allen, M.A. Johnson, P.K.T. Oldring, M.S. Salim - editado por P.K.T Oldring - 1991 - ISBN 0 947798102 se describen monómeros multifuncionales en particular para su uso en el recubrimiento de fotopolímero. Se prefieren en particular monómeros multifuncionales de (met)acrilato de uretano, que se pueden utilizar en solitario o combinados con otros monómeros multifuncionales de (met)acrilato.

La capa fotopolimerizable también puede comprender un co-iniciador. Típicamente, se utiliza el co-iniciador en combinación con un iniciador de radicales libres y/o un iniciador catiónico. En US 6.410.205; US 5.049.479; EP 1079276; 1369232; EP 369231; EP 1341040; US 2003/0124460; EP 1241002; EP 1288720 y en el libro de referencia que incluye los documentos de referencia citados: Chemistry & Technology UV & EB formulation for coatings, inks & paints - volumen 3 - Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerisation by K.K. Dietliker- Editado por P.K.T. Oldring 1991 - ISBN 0 947798161 se describen co-iniciadores en particular para su uso en el recubrimiento de fotopolímero.

La capa fotopolimerizable también puede comprender un inhibidor. Los inhibidores en particular para su uso en el recubrimiento de fotopolímero se describen en US 6.410.205; EP 1288720 y la solicitud de patente sin publicar EP-A 04101955, registrada el 6/5/2004.

Aglutinante de la capa fotopolimerizable

La capa fotopolimerizable puede comprender además un aglutinante. Dicho aglutinante se puede seleccionar entre una amplia serie de polímeros orgánicos. Asimismo, se pueden utilizar composiciones de diferentes aglutinantes. Entre los aglutinantes útiles se incluyen por ejemplo polialquileno clorado (en particular polietileno clorado y polipropileno clorado), ésteres de alqueno o ésteres alquílicos de poliácido metacrílico (en particular poli(met)acrilato de metilo, poli(met)acrilato de etilo, poli(met)acrilato de butilo, poli(met)acrilato de isobutilo, poli(met)acrilato de hexilo, poli(met)acrilato de (2-etilhexilo) y poli(met)acrilato de alquilo; copolímeros de ésteres alquílicos o ésteres de alqueno de ácido (met)acrílico con otros monómeros copolimerizables (en particular con (met)acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno y/o butadieno), policloruro de vinilo (PVC), copolímeros de cloruro de vinilo/(met)acrilonitrilo, poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), copolímeros de cloruro de vinilideno ((met)acrilonitrilo, poli(acetato de vinilo), polialcohol vinílico, polivinil pirrolidona, copolímeros de vinil pirrolidona o vinil pirrolidona alquilada, polivinil caprolactama, copolímeros de vinil caprolactama, poli(met)acrilonitrilo, copolímeros de (met)acrilonitrilo/estireno, copolímeros de (met)acrilamida/(met)acrilato de alquilo, terc-polímeros de (met)acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), poliestireno, poli(α -metilestireno), poliamidas, poliuretanos, poliésteres, metil celulosa, etil celulosa, acetil celulosa, hidroxil(alquil (C₁-C₄) celulosa, carboximetil celulosa, polivinil formal y polivinil butiral. Entre los aglutinantes particularmente preferibles se incluyen los polímeros que tienen vinil caprolactama, vinil pirrolidona o vinil pirrolidona alquilada como unidades monoméricas. Los polímeros vinil pirrolidona alquilados se pueden obtener por injerto de alfa-olefinas en la cadena principal de polímero de vinil pirrolidona. Entre los ejemplos típicos de dichos productos se incluyen polímeros de injerto Agrimer AL que están disponibles en el comercio como ISP.

La longitud del grupo de alquilación puede variar de C₄ a C₃₀. Otros aglutinantes útiles son aglutinantes que contienen grupos carboxilo, en particular copolímeros que contienen unidades monoméricas de ácidos carboxílicos α,β -insaturados o unidades monoméricas de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados (preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido vinil acético, ácido maléico o ácido itacónico). Se entiende por el término "copolímeros" en el contexto de la presente invención polímeros que contienen unidades de al menos dos monómeros diferentes, según lo cual también se incluyen terc-polímeros y polímeros mixtos superiores. Entre los ejemplos en particular de copolímeros útiles se incluyen los que contienen unidades de ácido (met)acrílico y unidades de (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de alilo y/o (met)acrilonitrilo, así como copolímeros que contienen unidades de ácido crótónico y unidades de (met)acrilatos de alquilo y/o (met)acrilonitrilo, y copolímeros de ácido vinil acético/(met)acrilato de alquilo. También son adecuados copolímeros que contienen unidades de anhídrido maléico o ésteres monoalquílicos de ácido maléico. Entre ellos, se incluyen por ejemplo copolímeros que contienen unidades de anhídrido maléico y estireno, éteres o ésteres insaturados o hidrocarburos alifáticos insaturados y productos de esterificación obtenidos de estos copolímeros. Otros aglutinantes útiles son los productos que se pueden obtener por conversión de polímeros que contienen hidroxilo con anhídridos dicarboxílicos intramoleculares. Otros aglutinantes útiles son polímeros en los que están presentes grupos con átomos de hidrógeno ácidos, convirtiéndose todos o algunos con isocianatos activados. Entre los ejemplos de dichos polímeros se incluyen los productos obtenidos por conversión de polímeros que contienen hidroxilo con isocianatos de sulfonilo aromáticos o alifáticos o isocianatos de ácido fosfínico. También son adecuados polímeros con grupos hidroxilo alifáticos o aromáticos, como por ejemplo copolímeros que contienen unidades de (met)acrilatos de hidroxialquilo, alcohol alílico, hidroxiestireno o alcohol vinílico, así como resinas epoxídicas, siempre que lleven un número suficientes de grupos OH libres. En EP 1.369.232; EP 1.369.231; EP 1.341.040; US 2003/0124460; EP 1.241.002; EP 1.288.720; US 6.027.857; US 6.171.735 y US 6.420.089 se describen aglutinantes particularmente útiles y aglutinantes reactivos particularmente útiles.

ES 2 322 655 T3

Los polímeros orgánicos utilizados como aglutinantes tienen un peso molecular medio típico M_w comprendido entre 600 y 700.000, preferiblemente entre 1.000 y 350.000. Se da preferencia a los polímeros que tienen un índice de acidez comprendido entre 10 y 250, preferiblemente entre 20 y 200, o un índice de hidroxilo comprendido entre 50 y 750, preferiblemente entre 100 y 500. La cantidad de aglutinante(s) está comprendida generalmente entre 10 y 90% en peso, preferiblemente entre 20 y 80% en peso, en relación con el peso total de los componentes no volátiles de la composición.

También son aglutinantes adecuados en particular copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico, que comprenden preferiblemente alcohol vinílico en una cantidad comprendida entre 10 y 98% en moles de alcohol vinílico, más preferiblemente entre 35 y 95% en moles, siendo sobre todo preferible entre 40 y 75% en moles, obteniéndose los mejores resultados con 50 a 65% en moles de alcohol vinílico. El índice de éster, medido según el método definido en DIN 53 401, de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico oscila preferiblemente entre 25 y 700 mg KOH/g, más preferiblemente entre 50 y 500 mg KOH/g, siendo sobre todo preferible entre 100 y 300 mg KOH/g. La viscosidad de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico se mide en una solución acuosa al 4% en peso a 20°C tal como se define en DIN 53 015 y la viscosidad está comprendida preferiblemente entre 3 y 60 mPa.s, más preferiblemente entre 4 y 30 mPa.s, siendo sobre todo preferible entre 5 y 25 mPa.s. El peso molecular medio M_w de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico oscila preferiblemente entre 5.000 y 500.000 g/mol, más preferiblemente entre 10.000 y 400.000 g/mol, siendo sobre todo preferible entre 15.000 y 250.000 g/mol. Otros aglutinantes preferibles se describen en EP 152.819 B1 en la página 2, línea 50 a página 4 línea 20, y en EP 1.043.627 B1 en el párrafo [0013] en la página 3.

En otro modo de realización, el aglutinante polimérico comprende una cadena principal hidrófoba, y grupos pendientes que incluyen por ejemplo un segmento de poli(óxido de alquileo) hidrófilo. El aglutinante polimérico puede incluir también grupos ciano pendientes unidos a la cadena principal hidrófoba. Se puede emplear también una combinación de dichos aglutinantes. Generalmente, el aglutinante polimérico es un sólido a temperatura ambiente, y es típicamente un termoplástico no elastómero. El aglutinante polimérico comprende regiones tanto hidrófilas como hidrófobas, lo que se cree que es importante para potenciar la diferenciación de las áreas expuestas y no expuestas al facilitar la capacidad de revelado. Generalmente, el aglutinante polimérico se caracteriza por un peso molecular de media en número (M_n) en el intervalo de aproximadamente 10.000 a 250.000, más comúnmente en el intervalo de aproximadamente 25.000 a 200.000. La composición polimerizable puede comprender partículas discretas del aglutinante polimérico. Preferiblemente, las partículas discretas son partículas del aglutinante polimérico que se suspenden en la composición polimerizable. La presencia de partículas discretas tiende a promover la capacidad de revelado de las áreas sin exponer. En US 6.899.994, 2004/0260050, US 2005/0003285, US 2005/0170286 y US 2005/0123853 se describen ejemplos específicos de los aglutinantes poliméricos según este modo de realización. Además del aglutinante polimérico de este modo de realización, la capa que se puede copiar como imagen puede comprender opcionalmente uno o más co-aglutinantes. Los co-aglutinantes típicos son polímeros hidrosolubles o dispersables en agua, como por ejemplo derivados de celulosa, polialcohol vinílico, poliácido acrílico, poliácido (met)acrílico, polivinil pirrolidona, polilactida, poliácido vinil fosfónico, co-polímeros sintéticos como el co-polímero de un (met)acrilato de alcoxi polietilén glicol. En US 2004/0260050, US 2005/0003285 y US 2005/0123853 se describen ejemplos específicos de co-aglutinantes. Los precursores de plancha de impresión, cuya capa que se puede copiar como imagen comprende un aglutinante y opcionalmente un co-aglutinante según este modo de realización se describen con mayor detalle en US 2004/0260050; US 2005/0003285 y US 2005/0123853, y comprende opcionalmente una capa superior y una capa intermedia.

45 *Agente tensioactivo*

Se pueden añadir diversos agentes tensioactivos en la capa fotopolimerizable para permitir o para potenciar la capacidad de revelado del precursor con una solución de goma. Se pueden emplear agentes tensioactivos tanto de molécula pequeña como poliméricos. Son preferibles los tensioactivos no iónicos. Los agentes tensioactivos no iónicos preferibles son polímeros y oligómeros que contienen uno o más segmentos poliéter (como polietilén glicol, polipropilén glicol, y copolímero de etilén glicol y propilén glicol). Entre los ejemplos de agentes tensioactivos no iónicos preferibles se incluyen copolímeros de bloque de propilén glicol y etilén glicol (también denominados copolímero de bloque de óxido de propileno y óxido de etileno); oligómeros de acrilato etoxilados o propoxilados; y alquil fenoles polietoxilados y alcoholes grasos polietoxilados. El agente tensioactivo no iónico se añade preferiblemente en una cantidad comprendida entre 0,1 y 30% en peso del recubrimiento, más preferiblemente entre 0,5 y 20%, siendo sobre todo preferible entre 1 y 15%.

Sensibilizador

La composición fotocurable puede comprender un sensibilizador. Los sensibilizadores más preferibles son sensibilizadores de absorción de luz violeta, que tienen un espectro de absorción comprendido entre 350 y 450 nm, preferiblemente entre 370 y 420 nm, más preferiblemente entre 390 nm y 415 nm. En EP 1.349.006 párrafo [0007] a [0009], EP-A 3103499, registrada el 22/09/2003 y WO 2004/047930 incluyendo los documentos de referencia citados en estas solicitudes de patente se describen sensibilizadores particularmente preferibles. Otros sensibilizadores muy preferibles son tintes de absorción de luz infrarrojo, que tienen un espectro de absorción comprendido entre 750 nm y 1300 nm, preferiblemente entre 780 nm y 1200 nm, más preferiblemente entre 800 nm y 1100 nm. Los sensibilizadores que se prefieren en particular son tintes de heptametilén ciano, especialmente los tintes descritos en EP 1.359.008 párrafo [0030] a [0032]. Otros sensibilizadores preferibles son sensibilizadores de absorción de luz azul, verde o roja,

ES 2 322 655 T3

que tienen un espectro de absorción comprendido entre 450 nm y 750 nm. Los sensibilizadores útiles se pueden seleccionar entre los tintes sensibilizadores descritos en US 6.410.205; US 5.049.479; EP 1.079.276; EP 1.369.232; EP 1.369.231; EP 1.341.040; US 2003/0124460; EP 1.241.002 y EP 1.288.720.

5 *Colorante*

La capa fotopolimerizable u otra capa del recubrimiento puede comprender también un colorante. El colorante puede estar presente en la capa fotopolimerizable o en una capa distinta por debajo o por encima de la capa fotopolimerizable. Tras el procesado con una solución de goma, al menos parte del colorante permanece sobre las áreas de recubrimiento endurecidas, y se puede producir una imagen visible sobre el soporte separando el recubrimiento, que incluye el colorante, en las áreas no expuestas en el procesado con goma.

El colorante puede consistir en un tinte o un pigmento. El tinte o pigmento se puede utilizar como colorante cuando se aplica color en la capa que comprende el tinte o pigmento para el ojo humano.

El colorante puede consistir en un pigmento. Se pueden utilizar diversos tipos de pigmentos como por ejemplo pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos, negro de carbono, pigmentos de polvo metálico y pigmentos fluorescentes. Se prefieren los pigmentos orgánicos.

Entre los ejemplos específicos de pigmentos orgánicos se incluyen pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinacridonaquinona, pigmentos de dióxazina, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de antrapirimidina, pigmentos de antrantrona, pigmentos de indantrona, pigmentos de flavantrona, pigmentos de perileno, pigmentos de dicetopirrolpirrol, pigmentos de perinona, pigmentos de quinoxalona, pigmentos de antraquinona, pigmentos de tio-índigo, pigmentos de bencimidazolona, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de azometina, y pigmentos azo.

Entre los ejemplos específicos de pigmentos que se pueden utilizar como colorante se incluyen los siguientes (en este punto C.I. es la abreviatura de índice de color; se entiende por pigmento con color azul un pigmento que aparece azul para el ojo humano; los demás pigmentos con color han de entenderse de la misma forma):

- los pigmentos con color azul incluyen C.I. pigmento azul 1, C.I. pigmento azul 2, C.I. pigmento azul 3, C.I. pigmento azul 15: 3; C.I. pigmento azul 15:4, C.I. pigmento azul 15: 34; C.I. pigmento azul 16, C.I. Pigmento azul 22, C.I. pigmento azul 60 y similares y C.I. Vat azul 4, C.I. Vat azul 60, y similares;

- Los pigmentos con color rojo incluyen C.I. pigmento rojo 5, C.I. pigmento rojo 7, C.I. pigmento rojo 12, C.I. pigmento rojo 48(Ca), C.I. pigmento rojo 48 (Mn), C.I. pigmento rojo 57 (Ca), C.I. pigmento rojo 57: 1, C.I. pigmento rojo 112, C.I. pigmento rojo 122, C.I. pigmento rojo 123, C.I. pigmento rojo 168, C.I. pigmento rojo 184, C.I. pigmento rojo 202, y C.I. pigmento rojo 209;

- los pigmentos con color amarillo incluyen C.I. pigmento amarillo 1, C.I. pigmento amarillo 2, C.I. pigmento amarillo 3, C.I. pigmento amarillo 12, C.I. pigmento amarillo 13, C.I. pigmento amarillo 14C, C.I. pigmento amarillo 16, C.I. pigmento amarillo 17, C.I. pigmento amarillo 73, C.I. pigmento amarillo 74, C.I. pigmento amarillo 75, C.I. pigmento amarillo 83, C.I. pigmento amarillo 93, C.I. pigmento amarillo 95, C.I. pigmento amarillo 97, C.I. pigmento amarillo 98, C.I. pigmento amarillo 109, C.I. pigmento amarillo 110, C.I. pigmento amarillo 114, C.I. pigmento amarillo 128, C.I. pigmento amarillo 129, C.I. pigmento amarillo 138, C.I. pigmento amarillo 150, C.I. pigmento amarillo 151, C.I. pigmento amarillo 154, C.I. pigmento amarillo 155, C.I. pigmento amarillo 180 y C.I. pigmento amarillo 185;

- los pigmentos con color naranja incluyen C.I. pigmento naranja 36 y C.I. pigmento naranja 43 y una mezcla de estos pigmentos; los pigmentos con color verde incluyen C.I. pigmento verde 7, C.I. pigmento verde 36 y una mezcla de estos pigmentos;

- los pigmentos con color negro incluyen los fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation, como por ejemplo N° 2300, N° 900, MCF 88, N° 33, N° 40, N° 45, N° 52, MA 7, MA 8, MA 100 y N° 2200 B; los fabricados por Columbian Carbon Co., Ltd. como por ejemplo Raven 5750, Raven 5250, Raven 5000, Raven 3500, Raven 1255, y Raven 700, los fabricados por Cabot Corporation, como por ejemplo Regal 400 R, Regal 330 R, Regal 660 R, Mogul L. Monarch 700; Monarch 800, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300 y Monarch 1400, y los fabricados por Degussa, como por ejemplo color negro FW 1, color negro FW 2, color negro FW 2V, color negro FW 18, color negro FW 200, color negro S 150, color negro S 160, color negro S 170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140 U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, y Special Black 4. Se pueden utilizar también como colorantes otros tipos de pigmentos como pigmentos marrones, pigmentos violetas, pigmentos fluorescentes y pigmentos en polvo metálicos. Los pigmentos pueden utilizarse en solitario o como una mezcla de dos o más pigmentos como colorante.

Los pigmentos con color azul que incluyen pigmentos cian son preferibles.

Los pigmentos se pueden utilizar someténdolos o no a un tratamiento superficial de las partículas de pigmento. Preferiblemente, se someten los pigmentos a tratamiento superficial. Los métodos para el tratamiento superficial incluyen métodos de aplicación de un recubrimiento superficial de resina, métodos de aplicación de un agente ten-

ES 2 322 655 T3

sioactivo, y métodos de unión de un material reactivo (como por ejemplo un agente de acoplamiento de silano, un compuesto epoxi, poliisocianato o similares) sobre la superficie del pigmento. Los ejemplos adecuados de pigmento con tratamiento superficial son los pigmentos modificados descritos en WO 02/04210. Específicamente, los pigmentos modificados con color azul descritos en WO 02/04210 son preferibles como colorante en la presente invención.

Los pigmentos tienen un tamaño de partícula que es preferiblemente menos de $10\ \mu\text{m}$, más preferiblemente menos de $5\ \mu\text{m}$, siendo especialmente preferible menos de $3\ \mu\text{m}$. El método para dispersar los pigmentos puede ser cualquier método de dispersión conocido que se utilice para la producción de tinta o tóner o similar. Las máquinas de dispersión incluyen un dispersador de ultrasonido, un molino de arena, un molino atritor, un molino de perlas, un super molino, un molino de bolas, un impeledor, un dispensador, un molino KD, un molino coloide, un dinatron, un molino de tres rodillos y una amasadora de prensa. Los detalles de los mismos se describen en "Latest Pigment Applied Technology" (CMC Publications, publicado en 1986).

Se puede omitir el agente de dispersión en la preparación de las dispersiones de los llamados pigmentos auto-dispersantes. Como ejemplos específicos de pigmentos auto-dispersantes se pueden citar pigmentos que se someten a un tratamiento superficial de manera que la superficie del pigmento sea compatible con el líquido de dispersión. Entre los ejemplos típicos de pigmentos auto-dispersables en un medio acuoso se incluyen pigmentos que tienen grupos iónicos o ionizables o cadenas de óxido de polietileno acopladas con las superficies de partícula. Entre los ejemplos de grupos iónicos o ionizables se incluyen grupos ácidos o sales de los mismos, como por ejemplo grupo ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfónico o ácido fosfónico y sales de metal alcalino de estos ácidos. En WO 02/04210 se describen ejemplos adecuados de pigmentos auto-dispersantes, que son preferibles en la presente invención. Los pigmentos de auto-dispersión con color azul de WO 02/04210 son preferibles.

Típicamente, la cantidad de pigmento en el recubrimiento puede estar comprendida en el intervalo de aproximadamente $0,005\ \text{g/m}^2$ a $2\ \text{g/m}^2$, preferiblemente de aproximadamente $0,007\ \text{g/m}^2$ a $0,5\ \text{g/m}^2$, más preferiblemente de aproximadamente $0,01\ \text{g/m}^2$ a $0,2\ \text{g/m}^2$, siendo sobre todo preferible de aproximadamente $0,01\ \text{g/m}^2$ a $0,1\ \text{g/m}^2$.

El colorante puede ser también un tinte. Se puede utilizar cualquiera de los tintes conocidos, como por ejemplo los tintes disponibles en el comercio o los tintes descritos por ejemplo en "Dye Handbook" (editado por la Organic Synthetic Chemistry Association, publicado en 1970) que tienen color para el ojo humano, como colorante en el recubrimiento fotopolimerizable. Entre los ejemplos específicos de ellos se incluyen tintes azo, tintes azo de sal de complejo de metal, tintes azo de pirazolona, tintes de antraquinona, tintes de ftalocianina, tintes de carbonio, tintes de quinonimina, tintes de metina, y similares. Son preferibles los tintes de ftalocianina. Los tintes adecuados son los tintes orgánicos que forman sal y se pueden seleccionar entre tintes óleo-solubles y tintes básicos. Los ejemplos específicos de ellos son: (en el presente documento CI es una abreviatura de índice de color): óleo amarillo 101, óleo amarillo 103, óleo rosa 312, óleo verde BG, óleo azul GOS, óleo azul 603, óleo negro BY, óleo negro BS, óleo negro T-505, azul Victoria Pure, Violeta cristal (CI 42555), violeta de metilo (CI 42535), violeta de etilo, rodamina B (C1415170B), verde de malaquita (CI 42000), azul de metileno (CI 52015). Asimismo, se pueden utilizar como colorantes los tintes descritos en GB 2.192.729.

Típicamente, la cantidad de tinte en el recubrimiento puede estar comprendida dentro del intervalo de aproximadamente $0,005\ \text{g/m}^2$ a $2\ \text{g/m}^2$, preferiblemente de aproximadamente $0,007\ \text{g/m}^2$ a $0,5\ \text{g/m}^2$, más preferiblemente aproximadamente $0,01\ \text{g/m}^2$ a $0,2\ \text{g/m}^2$, siendo sobre todo preferible de aproximadamente $0,01\ \text{g/m}^2$ a $0,1\ \text{g/m}^2$.

Agente de impresión

La capa fotopolimerizable u otra capa del recubrimiento puede comprender también un agente de impresión, es decir, un compuesto que es capaz de cambiar el color del recubrimiento tras la exposición. Tras la exposición como imagen del precursor, se puede producir una imagen visible, denominada en adelante "imagen de impresión". El agente de impresión puede consistir en un compuesto como los descritos en EP-A-1.491.356 párrafo [0116] a [0119] en la página 19 y 20, y en US 2005/8971 párrafo [0168] a [0172] en la página 17. Entre los agentes de impresión preferibles se incluyen los compuestos descritos en la solicitud PCT sin publicar PCT/EP 2005/053141, registrada el 1 de julio de 2005, de la línea 1 a la página 9 a línea 27 página 20. Se prefieren sobre todo tintes IR como los descritos en la solicitud de patente sin publicar EP 05.105.440.1, registrada el 21 de junio de 2005, de la línea 32, página 5, a la línea 9 página 32.

El contraste

El contraste de la imagen formada tras la exposición como imagen y el procesado con una solución de goma se define como la diferencia entre la densidad óptica en el área expuesta y la densidad óptica en el área no expuesta, y este contraste es preferiblemente el máximo posible. Esto permite al usuario final establecer inmediatamente si se ha expuesto ya o no el precursor y si se ha procesado con una solución de goma, para distinguir las diferentes selecciones de color y para inspeccionar la calidad de la imagen en el precursor de plancha tratado.

El contraste aumenta al aumentar la densidad óptica en las áreas expuestas y/o disminuir la densidad óptica en las áreas no expuestas. La densidad óptica en el área expuesta puede aumentar con la cantidad y el coeficiente de extinción del colorante que queda en las áreas expuestas y la intensidad del color formado con el agente de impresión. En las áreas no expuestas es preferible que la cantidad de colorante sea la más baja posible y que la intensidad del

ES 2 322 655 T3

agente de impresión de color sea la más baja posible. La densidad óptica puede medirse por la reflectancia con un densitómetro óptico, equipado con varios filtros (v.g., cian, magenta, amarillo). La diferencia de densidad óptica en las áreas expuestas y las áreas no expuestas tiene preferiblemente un valor de al menos 0,3, más preferiblemente al menos 0,4, siendo sobre todo preferible al menos 0,5. No existe ningún límite específico superior para el valor de contraste, pero típicamente el contraste no es superior a 3,0 o incluso no es superior a 2,0. Para obtener un buen contraste visual para el observador humano, el tipo de color del colorante puede ser también importante. Los colores preferibles para el colorante son los colores cian o azul, es decir, se entiende por color azul un color que parece azul para el ojo humano.

Capa superior

El recubrimiento puede comprender una capa superior que actúa como una capa de barrera de oxígeno, también denominada en adelante “capa de sobreimpresión” o “barniz de sobreimpresión”. Entre los aglutinantes preferibles que se pueden utilizar en la capa superior se incluyen polialcohol vinílico y los polímeros descritos en EP-A-3103498, registrada el 22/09/2003, US 6.410.205 y EP 1.288.720, incluyendo los documentos de referencia citados en estas patentes y las solicitudes de patente. El aglutinante que se prefiere sobre todo para la capa superior es polialcohol vinílico. El polialcohol vinílico tiene preferiblemente un grado de hidrólisis comprendido entre 74% en moles y 99% en moles. El peso molecular de peso medio del polialcohol vinílico se puede medir según la viscosidad de una solución acuosa, 4% en peso, a 20°C, tal como se define en DIN 53015, y este índice de viscosidad oscila preferiblemente entre 3 y 26, más preferiblemente, entre 3 y 15, siendo sobre todo preferible entre 3 y 10.

El grosor de recubrimiento de la capa superior está comprendido preferiblemente entre 0,25 y 1,75 g/m², más preferiblemente entre 0,25 y 1,3 g/m², siendo sobre todo preferible entre 0,25 y 1,0 g/m². En un modo de realización más preferible de la presente invención, la capa superior tiene un grosor de recubrimiento comprendido entre 0,25 y 1,75 g/m² y comprende un polialcohol vinílico que tiene un grado de hidrólisis comprendido entre 74% en moles y 99% en moles y un índice de viscosidad, tal como se ha definido anteriormente, que está comprendido entre 3 y 26.

En un modo de realización preferible, la composición y el grosor de la capa superior pueden optimizarse con el fin de obtener una alta sensibilidad, una buena estabilidad a la luz del día y menos o ninguna formación de lodos durante el procesado. Para reducir los lodos, la capa superior comprende menos polialcohol vinílico y se usa polialcohol vinílico con un peso molecular inferior, preferiblemente un índice de viscosidad de menos de 26, más preferiblemente menos de 10, y con el grosor mínimo posible, pero más de 0,25 g/m². Para mejorar la sensibilidad, es deseable una buena barrera al oxígeno, utilizando un polialcohol vinílico con un alto grado de hidrólisis, preferiblemente de 88 a 98%, y un grosor más grande de la capa superior. Para mejorar la estabilidad a la luz del día, es deseable una pequeña penetración de oxígeno utilizando una barrera al oxígeno que tenga una reducción de las propiedades de barrera para oxígeno, preferiblemente utilizando un menor grosor de la capa superior y con un polialcohol vinílico que tenga un menor grado de hidrólisis. Gracias a un buen equilibrio de estos elementos, se pueden conseguir las propiedades óptimas para el precursor.

La capa superior puede comprender también un componente seleccionado entre los compuestos de la solución de goma que se ha descrito.

Exposición

La etapa de exposición como imagen se lleva a cabo fuera de la prensa en un dispositivo de CtP, es decir, un aparato de exposición adecuado para la exposición como imagen del precursor con un láser, como por ejemplo un diodo de láser que emite a en torno 830 nm, y un láser NdYAG que emite a en torno 1060 nm, un láser violeta, que emite a en torno 400 nm, o un láser de gas, como por ejemplo láser Ar, o una exposición a UV modulada digitalmente, v.g., por medio de dispositivos de espejo digital, o a través de la exposición convencional en contacto con una máscara. En un modo de realización preferible de la presente invención, el precursor se expone como imagen con un láser que emite luz IR o luz violeta.

Pre calentamiento

Tras esta etapa de exposición como imagen, opcionalmente, se calienta el precursor en una unidad de pre calentamiento para potenciar o para acelerar la polimerización y/o reacción de reticulación. La etapa de pre calentamiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida preferiblemente entre 80°C y 150°C y durante un tiempo de detención comprendido preferiblemente entre 5 segundos y 1 minuto. La unidad de pre calentamiento está preferiblemente equipada con elementos de calentamiento como por ejemplo lámparas IR, lámparas UV, aire calentado o un rodillo de metal calentado, etc.

Lavado

Tras la etapa de exposición o, cuando está presente la etapa de pre calentamiento, después de la etapa de pre calentamiento, se puede lavar el precursor en una estación de pre lavado, en virtud de lo cual se puede separar al menos una parte de la capa superior suministrando un líquido de lavado, es decir, agua o una solución acuosa, al recubrimiento del precursor. El líquido de lavado es preferiblemente agua, más preferiblemente agua del grifo.

ES 2 322 655 T3

El término acuoso incluye agua o mezclas de agua con disolventes orgánicos miscibles en agua como alcoholes, v.g., metanol, etanol, 2-propanol, butanol, alcohol isoamílico, octanol, alcohol cetílico, etc.; glicoles, v.g., etilen glicol, glicerina, N-metil pirrolidona; metoxipropanol y cetonas; v.g., 2-propanona y 2-butanona, etc. El disolvente orgánico miscible en agua puede estar presente en estas mezclas en al menos un 50% en peso, preferiblemente menos de un 20%
5 en peso, más preferiblemente menos de 10% en peso, siendo sobre todo preferible que no esté presente el disolvente orgánico en la solución acuosa. La solución acuosa puede comprender además un compuesto solubilizado o dispersado en agua o una mezcla de agua y un disolvente miscible en agua. Dichos compuestos se pueden seleccionar entre los compuestos de la solución de goma que se han descrito anteriormente.

10 El líquido de lavado utilizado en esta etapa tiene preferiblemente una temperatura comprendida entre 15°C y 85°C, más preferiblemente entre 18°C y 65°C, siendo sobre todo preferible entre 20°C y 55°C.

La estación de prelavado puede comprender al menos una unidad de prelavado en la que se aplica el líquido de lavado sobre el precursor por pulverizado, chorro, inmersión o técnica de recubrimiento, incluyendo recubrimiento
15 con centrifuga, recubrimiento con rodillo, recubrimiento de ranura o recubrimiento con grabado, o por frotado con una esponjilla impregnada o por vertido, ya sea manualmente o con un aparato automático. Las técnicas de pulverizado, chorro, inmersión o recubrimiento son preferibles.

Un ejemplo de tobera de pulverizado que se puede utilizar en la técnica de pulverizado es una tobera de pulverizado
20 asistida neumáticamente de tipo SUJ1, disponible en el comercio por Spraying Systems Bélgica, Bruselas. La tobera de pulverizado puede montarse a una distancia comprendida entre 50 mm y 200 mm, entre la tobera y el sustrato receptor. La velocidad de flujo de la solución de pulverizado puede ajustarse en 7 ml/min. Durante el proceso de pulverizado, se puede utilizar una presión de aire en el intervalo de $4,80 \times 10^5$ Pa sobre el cabezal de pulverizado. Esta capa puede secarse durante el proceso de pulverizado y/o después del proceso de pulverizado. Entre los ejemplos
25 típicos de las toberas de chorro que se pueden utilizar en la técnica de chorro se incluyen toberas de chorro de tinta y toberas de chorro y válvula.

Se puede equipar al menos una de las unidades de prelavado con al menos un rodillo para frotar y/o pulir el recubrimiento al mismo tiempo que se aplica el líquido de lavado sobre el recubrimiento.
30

El líquido de lavado utilizado en la etapa de prelavado puede recogerse en un tanque y se puede utilizar el líquido de lavado varias veces. El líquido de lavado se puede reponer añadiendo agua nueva y/o solución acuosa nueva al tanque de la unidad de prelavado. Dicha agua nueva y solución acuosa nueva son respectivamente agua y solución acuosa que
35 no han sido utilizadas antes para el lavado del precursor. De manera alternativa, el líquido de lavado puede utilizarse una vez solamente, es decir, solamente agua nueva o solución acuosa nueva sobre el recubrimiento, preferiblemente, a través de una técnica de pulverizado o chorro. Preferiblemente, se utiliza agua del grifo en este modo alternativo.

La estación de prelavado puede comprender dos o más unidades de prelavado, preferiblemente dos o tres unidades de prelavado.
40

En un modo de realización preferible de la presente invención, la estación de prelavado comprende una primera y una segunda unidad de prelavado en virtud de lo cual se lava primero el precursor en la primera unidad de prelavado y, posteriormente, se lava en la segunda unidad de prelavado. Se puede lavar en primer lugar el precursor en la primera
45 unidad de prelavado con un líquido de lavado que se haya utilizado en la segunda unidad de prelavado y lavarse posteriormente en la segunda unidad de prelavado con agua nueva o solución acuosa nueva, a través de una técnica de pulverizado o chorro, preferiblemente. Alternativamente, las unidades de prelavado primera y segunda tienen preferiblemente la configuración de un sistema de cascada, en virtud de lo cual el líquido de lavado utilizado para lavar el precursor en la unidad de prelavado primera y segunda están presentes respectivamente en un primer y segundo
50 tanque, y en virtud de lo cual el líquido de lavado del segundo tanque sobre fluye al primer tanque cuando se añade la solución acuosa nueva o el agua nueva a la segunda unidad de prelavado.

En otro modo de realización de la presente invención, la estación de prelavado puede comprender una primera, una segunda y una tercera unidad de prelavado en virtud de lo cual se lava en primer lugar el precursor en la primera
55 unidad de prelavado, después en la segunda unidad de prelavado y, finalmente, en la tercera unidad de prelavado. Se puede lavar el precursor en primer lugar en la primera unidad de prelavado con líquido de lavado que ha sido utilizado en la segunda unidad de prelavado, lavarse después en la segunda unidad de prelavado con líquido de lavado que ha sido utilizado en la tercera unidad de prelavado y finalmente lavarse en la tercera unidad de prelavado con agua nueva o solución acuosa nueva, preferiblemente a través de una técnica de pulverizado o de chorro. En un modo de realización
60 alternativo, las unidades de prelavado primera, segunda y tercera tienen preferiblemente la configuración de un sistema de cascada, en virtud de lo cual, los líquidos de lavado utilizados para el lavado del precursor en la unidad de prelavado primera, segunda y tercera, están presentes respectivamente en un primero, segundo y tercer tanque, y en virtud de lo cual el líquido de lavado del tercer tanque sobre fluye al segundo tanque cuando se añade agua nueva o solución acuosa nueva a la tercera unidad de prelavado y el líquido de lavado del segundo tanque sobre fluye al primer tanque.

En otro modo de realización de la presente invención, el líquido de lavado utilizado en cada una de las unidades de prelavado se puede regenerar también separando el material insoluble presente en el líquido de lavado. La presencia de material insoluble en el líquido de lavado puede deberse a varias razones, v.g., por el lavado del recubrimiento que contiene pigmento, la evaporación del disolvente o el agua del líquido de lavado, o por sedimentación, coagulación
65

o floculación de los componentes en el líquido de lavado. El material insoluble se puede eliminar a través de varias técnicas como filtración, ultrafiltración, centrifugado o decantación. En EP A 747.773 se describe un aparato adecuado para desechar una solución residual, como por ejemplo el líquido de lavado de la presente invención. Se puede conectar el aparato a un tanque de una unidad de prelavado para regenerar el líquido de lavado utilizado haciendo circular el líquido de lavado sobre un filtro o una membrana de filtro. Se puede hacer circular el líquido de lavado sobre el filtro o la membrana de filtro de manera continua, periódicamente o durante el período de lavado, o se regula la circulación a través de la medida de la turbiedad o transparencia (es decir transmisión óptica) del líquido de lavado de manera que comienza la circulación cuando la turbiedad excede el valor superior y se detiene cuando se alcanza un valor inferior. El valor de la turbiedad superior e inferior se puede seleccionar en relación con el grado de purificación deseado, generalmente, la transmisión óptica del líquido de lavado no es inferior a 50% o su valor de partida, preferiblemente no inferior a 80%, más preferiblemente no inferior a 95%.

En la presente invención, se puede separar al menos parte de la capa superior, cuando está presente, en la etapa de lavado, preferiblemente se separa más de un 50% de la capa superior, más preferiblemente, más de 80%, siendo sobre todo preferible más de 95%. De acuerdo con un modo de realización preferible de la presente invención, la capa fotopolimerizable no se extrae o se solubiliza sustancialmente en la etapa de lavado en virtud de lo cual el líquido de lavado utilizado en la etapa de lavado no contiene componentes de la capa fotopolimerizable en una concentración inferior a 2% en peso, más preferiblemente menos de 1% en peso de estos ingredientes de la capa fotopolimerizable, siendo sobre todo preferible menos de 0,5% en peso. Los componentes de la capa fotopolimerizable que se omiten en la mayor medida de lo posible, preferiblemente, en el líquido de lavado son un monómero polimerizable, monómero multifuncional, iniciador, inhibidor y/o sensibilizador.

Procesado de goma

El precursor se revela en una estación de engomado aplicando una solución de goma al recubrimiento del precursor, eliminando así las áreas no expuestas de la capa fotopolimerizable del soporte y engomando la plancha en una sola etapa. La estación de engomado comprende al menos una unidad de engomado en la que se aplica la goma al precursor a través de una técnica de pulverizado, chorro, inmersión o recubrimiento o frotándola con una esponjilla impregnada o por vertido, ya sea a mano o en un aparato automático.

Un ejemplo de tobera de pulverizado que se puede utilizar en la técnica de pulverizado es una tobera de pulverizado asistida neumáticamente del tipo SUJ1, disponible en el comercio en Spraying Systems Bélgica, Bruselas. Se puede montar la tobera del pulverizado a una distancia comprendida entre 50 mm y 200 mm entre la tobera y el sustrato receptor. La velocidad de flujo de la solución de pulverizado puede establecerse a 7 ml/min. Durante el proceso de pulverizado, se puede utilizar una presión de aire en el intervalo de $4,80 \times 10^5$ Pa sobre el cabezal de pulverizado. Se puede secar esta capa durante el proceso de pulverizado y/o después del proceso de pulverizado. Entre los ejemplos típicos de toberas de chorro que se pueden utilizar en la técnica de chorro, se incluyen toberas de chorro de tinta y toberas de chorro con válvula.

Se puede equipar al menos una de las unidades de engomado con al menos un rodillo para el frotado y/o pulido del recubrimiento al mismo tiempo que se aplica la goma sobre el recubrimiento. La goma utilizada en la etapa de revelado puede recogerse en un tanque y se puede utilizar la goma varias veces. Se puede reponer la goma añadiendo una solución de reposición al tanque de la unidad de engomado. En una forma alternativa, se puede utilizar la solución de goma una vez solamente, es decir, solamente se aplica la solución de goma de partida al recubrimiento a través de una técnica de pulverizado o de chorro, preferiblemente. Dicha solución de goma de partida consiste en una solución de goma que no ha sido utilizada antes para revelar un precursor y tiene la misma composición que la solución de goma utilizada al comienzo del revelado.

Dicha solución de reposición consiste en una solución que se puede seleccionar entre una solución de goma de partida, una solución de goma concentrada, una solución de goma diluida, una solución de un agente tensioactivo no iónico, agua, una solución de un tampón que tiene un pH comprendido entre 4 y 7 o una goma de horneado. Una solución de goma concentrada o diluida es una solución que comprende una concentración más alta o más baja respectivamente de aditivos de goma, tal como se han definido antes. Se puede añadir una solución de goma concentrada como solución de reposición cuando la concentración de los productos activos está por debajo del nivel de deseado de la solución de goma. Se puede utilizar una solución de goma diluida o agua cuando la concentración de los productos activos está por encima del nivel de deseado en la solución de goma o cuando la viscosidad de la solución de goma aumenta o cuando el volumen de la solución de goma está por debajo del nivel deseado, v.g., debido a la evaporación del disolvente o el agua. Se puede añadir una solución de un agente tensioactivo no iónico o una solución de un tampón cuando la solución de goma requiere una concentración más alta de un agente tensioactivo o cuando es necesario controlar el pH de la solución de goma a un valor de pH deseado o a un valor de pH deseado en el intervalo de dos valores de pH, v.g., entre 4 y 7.

La adición de la solución de reposición, es decir, el tipo y la cantidad de solución de reposición puede regularse midiendo al menos uno de los siguientes parámetros, como por ejemplo el número y el área del precursor de plancha revelado, el período de tiempo de revelado, el volumen en la unidad de engomado (nivel mínimo y máximo), la viscosidad (o el aumento de la viscosidad) de la solución de goma, el pH (o el cambio de pH) o la solución de goma, la densidad (o el aumento de la densidad) de la solución de goma y la conductividad (o el aumento de la conductividad)

ES 2 322 655 T3

de la solución de goma, o la combinación de al menos dos de ellos. La densidad (o el aumento de la densidad) de la solución de goma se puede medir con un densitómetro PAAR.

5 La solución de goma utilizada en esta etapa tiene preferiblemente una temperatura comprendida entre 15°C y 85°C, más preferiblemente entre 18°C y 65°C, siendo sobre todo preferible entre 20°C y 55°C.

10 En un modo de realización preferible de la presente invención, la estación de engomado comprende una primera y una segunda unidad de engomado, en virtud de lo cual se revela el precursor en primer lugar en la primera unidad de engomado y posteriormente se revela en la segunda unidad de engomado. El precursor puede revelarse en primer lugar en la primera unidad de engomado con una solución de goma que ha sido utilizada en la segunda unidad de engomado y, después, revelarse en la segunda unidad de engomado con la solución de goma de partida, preferiblemente a través de una técnica de pulverizado o de chorro. En un modo de realización alternativo, las unidades de engomado primera y segunda tienen preferiblemente la configuración de un sistema en cascada, según lo cual la solución de goma utilizada para revelar el precursor en la primera y segunda unidad de engomado está presente respectivamente en el primer y segundo tanque, y según lo cual la solución de goma del segundo tanque sobre fluye al primer tanque cuando se añade la solución de reposición de la segunda unidad de engomado. Opcionalmente, se puede añadir también a la primera unidad de engomado una solución de reposición y esta solución de reposición puede ser la misma o ser otra solución de reposición que la añadida a la segunda unidad de engomado, v.g., se puede añadir una solución de goma diluida, una solución de un tensioactivo no iónico o agua como solución de reposición a la primera unidad de engomado.

25 En otro modo de realización de la presente invención, la estación de engomado comprende una primera, una segunda y una tercera unidad de engomado, en virtud de lo cual se revela el precursor en primer lugar en la primera unidad de engomado, después en la segunda unidad de engomado y, finalmente, en la tercera unidad de engomado. Se puede revelar el precursor en primer lugar en la primera unidad de engomado con una solución de goma que se ha utilizado en la segunda unidad de engomado, revelarse después en la segunda unidad de engomado con una solución de goma que se ha utilizado en la tercera unidad de engomado y, finalmente, revelarse en la tercera unidad de engomado con la solución de goma de partida, preferiblemente a través de una técnica de pulverizado o de chorro. En un modo de realización alternativo, las unidades de engomado primera, segunda y tercera tienen preferiblemente la configuración de un sistema en cascada, en virtud de lo cual la solución de goma utilizada para el revelado del precursor en las unidades de engomado primera, segunda y tercera están presentes respectivamente en un primer, segundo y tercer tanque, según lo cual la solución de goma del tercer tanque sobre fluye al segundo tanque cuando se añade la solución de reposición a la tercera unidad de engomado, y de manera que la solución de goma del segundo tanque sobre fluye al primer tanque. Opcionalmente, también se puede añadir a la segunda y/o primera unidad de engomado una solución de reposición y dicha solución de reposición puede ser la misma u otra solución de reposición que la que se añade a la tercera unidad de engomado, v.g., se puede añadir una solución de goma diluida, una solución de agente tensioactivo no iónico o agua como solución de reposición a la segunda o primera unidad de engomado. En otra opción, se pueden añadir dos soluciones de reposición diferentes a una de las unidades de engomado, v.g., una solución de engomado de partida y agua.

40 En otro modo de realización de la presente invención, la solución de goma utilizada en cada una de las unidades de engomado puede regenerarse separando el material insoluble presente en la solución de goma en la unidad de engomado. La presencia de material insoluble en la solución de goma puede venir dado por varias razones, v.g., por el revelado del recubrimiento que contiene pigmento, por la evaporación del disolvente o por el agua de la solución de goma, o por sedimentación, coagulación o floculación de los componentes de la solución de goma. El material insoluble puede separarse de manera continua o de forma discontinua a través de diversas técnicas como, por ejemplo, filtración, ultrafiltración, centrifugado o decantación. En EP-A 747.773 se describe un aparato adecuado para desechar una solución de revelado residual, como por ejemplo la solución de goma de la presente invención. El aparato se puede conectar al tanque de una unidad de engomado para regenerar la solución de goma utilizada haciendo circular la solución de goma sobre un filtro o una membrana de filtro. Se puede hacer circular la solución de goma sobre el filtro o la membrana de filtro de manera continua, periódicamente o durante el tiempo de revelado o se regula la circulación midiendo la turbiedad o la transparencia (v.g., la transmisión óptica) de la solución de goma de manera que se inicia la circulación cuando la turbiedad excede un valor superior y se detiene cuando se alcanza un valor inferior. El valor de turbiedad superior o inferior puede seleccionarse en relación con el grado de purificación deseado, generalmente, la transmisión óptica de la solución de goma no es inferior a 50% de su valor de partida, preferiblemente, no inferior a 80%, más preferiblemente, no inferior a 95%.

60 *Secado*

De acuerdo con otro modo de realización de la presente invención, se puede secar la plancha después de la etapa de procesado con goma en una unidad de secado. En un modo de realización preferible, se seca la plancha calentándola en una unidad de secado que puede contener al menos un elemento de calentamiento seleccionado entre una lámpara IR, una lámpara UV, un rodillo de metal calentado o aire calentado. En un modo de realización preferible de la presente invención, se seca la plancha con aire calentado, según lo conocido, en una sección de secado de una máquina de revelado clásica.

Horneado

De acuerdo con otro modo de realización de la presente invención, se puede calentar la plancha en una unidad de horneado, opcionalmente después del secado de la plancha. En un modo de realización preferible de la presente invención, cuando se calienta la plancha en una unidad de horneado, se revela el precursor utilizando una goma de horneado y preferiblemente, se repone la solución de goma añadiendo una goma de horneado de reposición. Dicha goma de horneado de reposición consiste en una solución que se puede seleccionar entre una goma de horneado de partida, es decir una solución que tiene la misma composición que la goma de horneado utilizada en el inicio del revelado, una goma de horneado concentrada o una goma de horneado diluida, es decir, una solución que tiene una concentración más alta o más baja respectivamente de aditivos con respecto a la goma de horneado de partida, y agua.

La unidad de horneado puede contener al menos un elemento de calentamiento seleccionado entre una lámpara de IR, una lámpara de UV, un rodillo de metal calentado o aire calentado. Preferiblemente, se calienta la plancha en la unidad de horneado a una temperatura por encima de 150°C y por debajo de la temperatura de descomposición del recubrimiento, más preferiblemente entre 200° y 295°C, siendo sobre todo preferible entre 250°C y 290°C. Normalmente, se emplea un tiempo de calentamiento más prolongado cuando se utiliza una temperatura de calentamiento inferior, y se emplea un tiempo de calentamiento más corto cuando se utiliza una temperatura de calentamiento más alta. Preferiblemente, se calienta la plancha a lo largo de un período de tiempo inferior a 10 minutos, más preferiblemente menos de 5 minutos, siendo sobre todo preferible menos de 2 minutos.

En un modo de realización preferible de la presente invención, se calienta la plancha a través del método que se describe en EP-A 1.506.854.

En otro modo de realización de la presente invención, se calienta la plancha a través de un método como el descrito en WO 2005/015318.

En otro modo de realización de la presente invención, se pueden combinar la etapa de secado y la etapa de calentamiento en una sola etapa, secándose y calentándose la plancha, después de la etapa de revelado con goma, en una estación de secado-horneado integrada.

Ejemplos35 *Preparación de soporte de aluminio S-1*

Se desengrasó una hoja de aluminio de 0,3 mm de grosor por pulverizado con una solución acuosa que contenía 26 g/l de NaOH a 65°C durante 2 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 1,5 segundos. A continuación, se graneó electroquímicamente la hoja durante 10 segundos utilizando una corriente alterna en una solución acuosa que contenía 15 g/l de HCl, 15 g/l de iones SO_4^{2-} y 5 g/l de iones Al^{3+} a una temperatura de 37°C y una densidad de corriente de aproximadamente 100 A/dm². A continuación se desmutó la hoja de aluminio por grabado con una solución acuosa que contenía 5,5 g/l de NaOH a 36°C durante 2 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 2 segundos. A continuación, se sometió la hoja a oxidación anódica durante 15 segundos en una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 50°C y una densidad de corriente de 17 A/dm², a continuación se lavó con agua desmineralizada durante 11 segundos y se post-trató durante 3 segundos por pulverizado con una solución que contenía 2,2 g/l de poliácido vinil fosfónico a 70°C, se enjuagó con agua desmineralizada durante 1 segundo y se secó a 120°C durante 5 segundos.

El soporte así obtenido se caracterizó por tener una rugosidad superficial Ra de 0,37 μm , medido con un interferómetro NT1100, y por tener un peso anódico de 3,0 g/m².

Preparación de soporte de aluminio S-2

Se llevó a cabo la preparación de este soporte de la misma manera que la que se ha descrito para el soporte S-1 con la excepción de que se separó parcialmente la capa de poliácido vinil fosfónico por tratamiento con PD91, una solución de revelado alcalina de base acuosa, disponible en el comercio de Agfa-Gevaert, seguido del lavado con agua.

60 *Preparación de las capas intermedias I-1 y I-2*

Se prepararon las composiciones de recubrimiento para las capas intermedias I-1 y I-2 mezclando los ingredientes tal como se especifica en la tabla 1. Se recubrió un soporte con la solución resultante con un recubridor de barra. Tras el recubrimiento, se secó la plancha durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación.

65

ES 2 322 655 T3

TABLA 1

Composiciones de las soluciones de la capa intermedia y grosor de la capa seca

COMPOSICIÓN/INGREDIENTES	I-1	I-2
Sipomer PAM 100 (1) (g)	3,83	7,65
Dowanol PM (2) (g)	569,94	593,88
Butanona (g)	399,23	398,47
Grosor seco (g/m ²)	0,03	0,06
<p>(1) Sipomer PAM 100 es un monómero de metacrilato especial con función fosfato obtenido de RODIA. Este compuesto fue tratado por extracción con éter metil-terc-butílico, recogida de la fase inferior y adición posterior de 250 ppm (partes por millón) de para-metoxifenol.</p> <p>(2) Dowanol PM es éter propilen glicol monometílico marca comercial de Dow Chemical.</p>		

Preparación de capas fotosensibles P-1 a P-3

Las composiciones de recubrimiento para las capas fotosensibles P-1 a P-3 fueron preparadas mezclando los ingredientes tal como se indican en la tabla 2. Se recubrieron un soporte o una capa I-1 intermedia con las soluciones resultantes con una barra recubridora. Después del recubrimiento se secó la plancha durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación. La cantidad aplicada resultante es 1,50 g/m².

TABLA 2

Composiciones de las soluciones de capa fotosensibles

COMPOSICIÓN /INGREDIENTES	P-1	P-2	P-3
ALCOTEX 552P(1) (g)	242,39	242,39	263,59
FST 426R(6) (g)	162,98	154,84	157,07
Sipomer PAM 100 (3) (g)		7,17	
Heliogene Blue D7490 (4) (g)	244,86	244,86	244,86
DISB (5) (g)	12,79	12,79	
HABI (6) (g)	19,34	19,34	
MBT (7) (g)	0,89	0,89	
IR-tinte-01(8) (g)			11,90
TBMPs (9) (g)			17,85
Edaplan LA411(10) (g)	2,98	2,98	2,98
Dowanol PM (g)	1921	1921	1921
Butanona (g)	1133	1133	1120
Agua desmineralizada (g)	147	147	160

(1) Alcotex 552P es una solución al 40% en peso en agua de polialcohol vinílico que tiene un grado de hidrólisis de 55% en moles, disponible en el comercio por Synthomer.

(2) FST 426R es una solución en 2-butanona que contiene 88,2% en peso de un producto de reacción de 1 mol de 2,2,4-trimetilhexametildiisocianato y 2 moles de metacrilato de hidroxietilo (viscosidad 3,30 mm²/s a 2°C).

(3) Sipomer PAM 100 es un monómero de metacrilato con función fosfato especial, obtenido de RHODIA. Este compuesto se trata por extracción con éter metil-terc-butílico, recogida de la fase inferior y la posterior adición de 250 ppm (partes por millón) de para-metoxifenol.

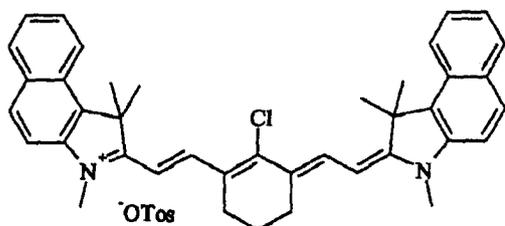
(4) Heliogene Blue D7490 dispersión (9,9% en peso, viscosidad 7,0 mm² /s a 25°C), marca comercial de BASF, según se define en EP 1.072.956.

(5) DISB es 1,4-di[3,5-dimetoxi, 4-isobutoxi-estirilbenceno

(6) HABI es 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-1,2-bisimidazol

(7) MBT es 2-mercaptobenzotiazol

(8) IR-tinte-01 tiene la siguiente estructura:



en la que OTos representan un anión tosilado

(9) TBMPS es tribromo etil fenil sulfona

(10) Edaplan LA411 es un agente tensioactivo (solución al 10% en peso en Dowanol PM® marca comercial de Dow Chemical Company) obtenido de Munzig Chemie.

ES 2 322 655 T3

Preparación de la capa de sobreimpresión OC-1

En la parte superior de la capa fotosensible, se aplicó una solución en agua con la composición que se indica en la tabla 3 y se secó a 110°C durante 2 minutos. El barniz de sobreimpresión protector así formado OC-1 tenía un grosor en seco de 1,75 g/m².

TABLA 3

Composición de solución de sobreimpresión

COMPONENTE	OC-1
Polialcohol vinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis 88%, viscosidad 4 mPa.s en una solución de 4% en peso a 20°C) (g)	17,04
Policalcohol vinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis 88%, viscosidad 8 mPa.s en una solución de 4% en peso a 20°C) (g)	7,43
Polialcohol vinílico completamente hidrolizado (grado de hidrólisis 98%, viscosidad 6 mPa.s en una solución de 4% en peso a 20°C) (g)	14,87
Acticida LA1206 (1) (g)	0,08
Lupasol P (2)	0,40
Lutensol A8 (90%) (3) (g)	0,38
Agua (g)	959,8
(1) Acticida LA 1206 es un biocida, disponible en el comercio por Thor (2) Lupasol P es una solución al 50% en peso de polietilenoimina en agua, disponible en el comercio por BASF (3) Lutensol A8 (90% en peso) es un agente activo superficial, disponible en el comercio por BASF	

ES 2 322 655 T3

Preparación de plancha de impresión

En la tabla 4 se resumen las composiciones de los precursores de plancha de impresión PPP-1 a PPP-5.

TABLA 4

Composición de precursor

EJEMPLO número	Precursor plancha impresión	Soporte Al	Capa intermedia	Capa foto-polimerizable	Capa sobre-impresión
Ejemplo comparativo 1	PPP-1	S-2		P-1	OC-1
Ejemplo invención 1	PPP-2	S-2		P-2	OC-1
Ejemplo invención 2	PPP-3	S-2	I-1	P-1	OC-1
Ejemplo invención 3	PPP-4	S-2	I-2	P-1	OC-1
Ejemplo invención 4	PPP-5	S-2	I-2	P-3	OC-1

Se copiaron en imagen los precursores PPP-1 a PPP-4 con un dispositivo Cpt de ultravioleta (sistema de lecho plano) equipado con un diodo de emisión de láser violeta entre 392 y 417 nm. Se utilizaron las siguiente condiciones de copia de imagen:

Velocidad de escaneado: 1000 m/s

Potencia de plano de la imagen variable: 0 a 10,5 mW

Diámetro puntual: 20 μ m

Direccionalidad: 1270 dpi

Se copió en imagen el precursor PPP-5 con un láser de IR Creo Trendsetter (830 nm) a diferentes energías comprendidas entre 100 y 300 mJ/cm².

Después de la copia de imagen, se sometieron de los precursores de plancha PPP-1 a PPP-5 a un procesado de goma con una solución de engomado en la que se separó el recubrimiento en las áreas sin imagen desde el soporte.

Se preparó una solución de goma 1 del siguiente modo:

Se añadió a 700 g de agua desmineralizada

77,3 ml de Dowfax 3B2 (disponible en el comercio de Dow Chemical)

32,6 g de dihidrato de citrato trisódico

Se añadieron 9,8 g de ácido cítrico con agitación y se añadió además agua desmineralizada a 1000 g.

A continuación, se añadieron a 5000 g de esta solución, 95 g de fosfato trisódico. Se llevó esta solución a un pH = 7 con una solución de 10% en peso de fosfato trisódico.

ES 2 322 655 T3

Los precursores sensibles al violeta PPP-1 a PPP-4 presentan una alta velocidad de aproximadamente 40 a 60 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. Se sometieron a pruebas las planchas en una prensa Heidelberg GTO46 y se obtuvieron buenas impresiones. Los precursores PPP-3 (ejemplo 3 de la invención) y PPP-4 (ejemplo 4 de la invención) que comprenden un compuesto de promoción de la adherencia presentan un ciclo prolongado de 20.000 impresiones y 30.000 impresiones respectivamente, en comparación con PPP-1 (ejemplo comparativo 1) que no comprende un compuesto de promoción de la adherencia que presenta una duración del ciclo inferior a 1.000 impresiones.

El precursor sensible al calor PPP-5 (ejemplo 5 de la invención) que comprende un compuesto de promoción de la adherencia presenta una alta sensibilidad térmica de 150 mJ/cm^2 al reproducir imágenes de alta resolución de 1-99% pantalla @ 200 lpi. Se sometieron a prueba las planchas sobre una prensa GTO46 Heidelberg y se obtuvieron buenas impresiones.

Se repitió el ejemplo 4 de la invención en virtud de lo cual tras la exposición como imagen, se precalentó el precursor PPP-4 durante 20 segundos a 116°C. A continuación, se procesó el precursor con la goma 1 que se ha descrito en el ejemplo 4 de la invención y se sometió a pruebas la plancha en una prensa GTO46 de Heidelberg. Se obtuvieron buenas impresiones y se obtuvo una duración del ciclo de impresión mejor de más de 50.000 impresiones.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método para obtener una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de:

a) proporcionar un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende:

(i) un soporte que tiene una superficie hidrófila o al que se le proporciona una capa hidrófila;

(ii) un recubrimiento sobre dicho soporte que comprende una capa fotopolimerizable y, opcionalmente, una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte,

(b) exponer como imagen dicho recubrimiento en un dispositivo de CtP,

(c) opcionalmente, calentar el precursor en una unidad de precalentamiento;

(d) revelar el precursor fuera de prensa en una unidad de engomado por tratamiento del recubrimiento del precursor con una solución de goma, eliminando de este modo las áreas no expuestas de la capa fotopolimerizable desde el soporte,

comprendiendo dicho recubrimiento además un compuesto capaz de interactuar con el soporte, estando presente dicho compuesto en dicha capa fotopolimerizable y/o dicha capa intermedia.

2. Un método según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto capaz de interactuar con el soporte tiene una unión etilénicamente insaturada y un grupo funcional capaz de adsorberse al soporte.

3. Un método según la reivindicación 2, en el que dicho grupo funcional comprende un grupo fosfato, un grupo fosfonato o un grupo trialcóxido silano.

4. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la capa fotopolimerizable comprende además un agente de sensibilización capaz de absorber la luz de infrarrojo o luz violeta.

5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho compuesto capaz de interactuar con el soporte está presente en dicha capa fotopolimerizable en una cantidad comprendida entre 1 y 50% en peso de los componentes no volátiles de la capa fotopolimerizable o en una cantidad comprendida entre 0,1 y 1,0 g/m².

6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho compuesto capaz de interactuar con el soporte está presente en dicha capa intermedia en una cantidad comprendida entre 50 y 100% en peso de los componentes no volátiles de la capa intermedia o en una cantidad comprendida entre 0,005 y 1,50 g/m².

7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicha solución de goma comprende un agente tensioactivo no iónico.

8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el dispositivo CpT de plancha está acoplado con la unidad de engomado a través de un medio de transmisión de plancha mecánico estando protegido el precursor de la luz del ambiente.

9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha unidad de engomado está provista de al menos un rodillo para el frotado y/o cepillado del recubrimiento durante el procesado con goma.

10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, después de la etapa (b) y antes de la etapa (c), se calienta dicho precursor en la unidad de precalentamiento, estando acoplada dicha unidad de precalentamiento con dicho dispositivo CpT de plancha y a dicha unidad de engomado a través de un medio de transmisión de plancha mecánico, estando protegido el precursor de la luz ambiente.