



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 364**

51 Int. Cl.:  
**G03F 7/09** (2006.01)  
**G03F 7/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06819587 .4**  
96 Fecha de presentación : **17.11.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1952201**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.08.2008**

54 Título: **Método de elaboración de una plancha de impresión de fotopolímeros.**

30 Prioridad: **18.11.2005 EP 05110943**  
**12.12.2005 US 749662 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**25.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**25.04.2011**

73 Titular/es: **AGFA GRAPHICS N.V.**  
**Ip Department 3622 Septestraat 27**  
**2640 Mortsel, BE**

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

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 357 364 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 de elaboración de una plancha de impresión de fotopolímeros.

## CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a un método para elaborar una plancha de impresión litográfica por el cual un precursor de plancha de impresión de fotopolímeros para trabajo negativo que tiene una capa fotopolimerizable con una composición específica, se expone a modo de imagen y se trata con una solución de goma en una estación de engomado, por lo que la plancha se revela y engoma en una única etapa. La capa fotopolimerizable comprende (i) un compuesto polimerizable, (ii) un iniciador de la polimerización y (iii) un polímero que contiene un grupo ácido y un compuesto que contiene nitrógeno básico capaz de neutralizar dicho grupo ácido o un polímero que contiene un grupo ácido que se neutraliza con un compuesto que contiene nitrógeno básico.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 En la impresión litográfica, un clisé de impresión así denominado tal como una plancha de impresión se monta sobre un cilindro de la prensa de impresión. El clisé lleva una imagen litográfica sobre su superficie y se obtiene una copia impresa aplicando tinta a dicha imagen y después transfiriendo la tinta desde el clisé sobre un material receptor, que es típicamente papel. De forma convencional, la tinta de impresión litográfica "húmeda" así denominada, así como una solución de fuente acuosa (también denominada líquido humectante) se suministran a la imagen litográfica que consiste en áreas oleófilas (o hidrófobas, es decir, que aceptan la tinta, que repelen el agua) así como áreas hidrófilas (u oleófilas, es decir, que aceptan el agua y repelen la tinta). En la denominada impresión "driográfica", la imagen litográfica consiste en áreas que aceptan la tinta y áreas que adhieren la tinta (que repelen la tinta) y durante la impresión driográfica, sólo se suministra tinta al clisé.

20 Los clisés de impresión se obtienen generalmente mediante el método denominado ordenador a película (CtF), en el que diversas etapas de previas a la impresión tales como selección de la letra impresa, exploración, separación del color, cribado, inmovilización, distribución e imposición se consiguen digitalmente y cada selección de color se transfiere a la película de artes gráficas usando un montador de imagen. Después del procesamiento, la película puede usarse como una máscara para la exposición de un material de formación de imagen denominado precursor de plancha y después del procesamiento de la plancha, se obtiene una plancha de impresión que puede usarse como un clisé. Desde alrededor de 1995, el método denominado "ordenador a plancha" (CtP) ha ganado mucho interés. Este método, también denominado "directo a plancha", evade la creación de la película porque el documento digital se transfiere directamente a un precursor de plancha de impresión por medio de un montador de plancha así denominado. El precursor de plancha de impresión para CtP se denomina frecuentemente plancha digital.

25 Las planchas digitales pueden dividirse aproximadamente en tres categorías: (i) planchas de plata, que funcionan de acuerdo con el mecanismo de transferencia de difusión de sal de plata; (ii) planchas de fotopolímeros que contienen una composición fotopolimerizable que se endurecen tras la exposición a la luz y (iii) planchas térmicas de las cuales el mecanismo de formación de imágenes se desencadena por calor o conversión fototérmica. Las planchas térmicas se sensibilizan principalmente por láseres infrarrojos que emiten a 830 nm o 1064 nm. Los fotopolímeros pueden sensibilizarse por luz azul, verde o roja (es decir, intervalo de longitudes de onda entre 450 y 750 nm), por luz violeta (es decir, intervalo de longitudes de onda entre 350 y 450 nm) o por luz infrarroja (es decir, intervalo de longitudes de onda entre 750 y 1500 nm). Se ha aumentado el uso de las fuentes láser para exponer un precursor de plancha de impresión que se sensibiliza a una longitud de onda del láser correspondiente. Típicamente, se puede usarse un láser Ar (488 nm) o un láser FD-YAG (532 nm) para exponer una plancha de fotopolímeros sensible a la luz visible. La disponibilidad a gran escala de los diodos láser azul o violeta de bajo coste, originalmente desarrollados para el almacenamiento de datos mediante DVD, ha permitido la producción de montadores de plancha que funcionan a una longitud de onda más corta. Más específicamente, los láseres semiconductores que emiten de 350 a 450 nm se han logrado usando un material InGaN. Puede usarse también un diodo láser infrarrojo que emite aproximadamente a 830 nm o un láser Nd-YAG que emite aproximadamente a 1060 nm.

35 Típicamente, un precursor de plancha de fotopolímeros comprende un soporte, un recubrimiento fotopolimerizable y un revestimiento. El recubrimiento fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable, un iniciador de la polimerización y un aglutinante y el revestimiento comprende normalmente un aglutinante de polivinilalcohol para impedir la entrada de oxígeno en el recubrimiento. Tras la exposición a modo imágenes, los radicales libres formados por el iniciador no se inactivan por el oxígeno y pueden iniciar la reticulación y/o polimerización del compuesto polimerizable, que da como resultado el endurecimiento o curado de las áreas expuestas. El precursor expuesto se procesa normalmente en un revelador alcalino que tiene un pH > 10, por lo cual, el revestimiento y el recubrimiento fotopolimerizable en las áreas no expuestas se solubilizan en la solución reveladora. El documento US2004/0131974 describe un método para elaborar una plancha de impresión litográfica de este tipo, por lo cual, después de la exposición a modo de imagen, el revestimiento se retira con agua en una etapa de prelavado, dando como resultado una reducción de la formación de lodo en la solución de revelado alcalina y por ello se evita la tinción en las partes sin imagen.

Actualmente, las planchas litográficas más disponibles en el mercado requieren un proceso de engomado

adicional después de que se revelen las planchas expuestas y antes de que estén puestas en la prensa, para proteger la plancha de la contaminación, por ejemplo por oxidación, huellas dactilares, grasas, aceite o polvo fino, o por daños, por ejemplo por arañazos durante el manejo de la plancha. Una etapa de engomado adicional de este tipo no es conveniente para el usuario final, porque es una etapa que consume tiempo y requiere una estación de engomado adicional.

El documento WO 02/101 469 describe un método para procesar un elemento que puede imprimirse en imagen útil como precursor de plancha de impresión litográfica alcalino revelable en el que el elemento se revela y se engoma con una solución de revelado-engomado alcalina acuosa que comprende un compuesto polihidroxi soluble en agua que tiene una estructura específica.

El documento EP 1 342 568 describe un método para elaborar una plancha de impresión litográfica termosensible en el que el precursor calentado a modo de imagen, que comprende un recubrimiento de partículas de polímero termoplástico hidrófobo que se fusiona con calentamiento, se revela con una solución de goma. Una realización práctica para este tipo de planchas de impresión se introdujo por Agfa con el nombre comercial Azura.

En los documentos 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 una plancha de fotopolímeros, después de la exposición a modo de imágenes, se monta en una prensa y se procesa en la prensa mediante la aplicación de tinta y de fuente para retirar las áreas no expuestas del soporte. También, los documentos US 2003/16577 y US 2004/13968 describen un método en el que una plancha que comprende una capa fotopolimerizable puede procesarse en un procesamiento en la prensa con fuente y tinta o con un revelador acuosa no alcalina. Se puede añadir también un compuesto promotor de la adhesión al precursor de plancha de impresión para mejorar la capacidad de revelado del procesamiento en la prensa y para mejorar la durabilidad de la plancha en el proceso de impresión. Típicamente, estos compuestos tienen un enlace insaturado etilénicamente y un grupo funcional capaz de adsorberse a la superficie del soporte. Pueden usarse otros compuestos y polímeros como compuestos promotores de la adhesión. El compuesto puede estar presente en la capa fotopolimerizable o en una capa intermedia entre el soporte y la capa fotopolimerizable como se describe en los documentos EP 851 299, EP 1 091 251, US 2004/214105, 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 procesamiento en la prensa de tales planchas de impresión de fotopolímeros es la falta de estabilidad diurna, es decir, la imagen no es estable antes de procesarla y, por lo tanto, la plancha expuesta necesita procesarse dentro de un corto periodo de tiempo después de la exposición. Sin embargo, ya que el procesamiento en la prensa no es posible durante un trabajo de impresión, el usuario final debe esperar hasta que el trabajo de impresión previo se haya completado antes de que la plancha expuesta pueda montarse en la prensa y procesarse. Como resultado, la exposición de la plancha para el siguiente trabajo de impresión debe retrasarse hasta justo antes de la terminación del trabajo de impresión previo, a fin de evitar que la plancha sin procesar esté afectada por la luz ambiental. Como alternativa, la plancha expuesta debe mantenerse en condiciones de luz de seguridad, pero esto reduce de nuevo la facilidad de uso y la comodidad de que se asocian normalmente con, por ejemplo, planchas de fotopolímeros sensibles a la luz violeta e infrarroja.

Un segundo problema que queda sin resolver en la técnica anterior sobre planchas de fotopolímeros que se pueden procesar en la prensa es la falta de una imagen visible entre la exposición y el procesamiento. Aunque se conoce que añadir un colorante al recubrimiento fotosensible, a fin de obtener una imagen visible después de la retirada de las áreas no expuestas del recubrimiento mediante el procesamiento, esto no permite distinguir una plancha expuesta de una plancha no expuesta inmediatamente después de la exposición a modo de imagen, quedando sólo analizar la calidad de imagen después de la exposición, porque la imagen visible sólo se revela después del procesamiento en la prensa. Además, las planchas procesables en la prensa normalmente no contienen un colorante porque la retirada de las áreas no impresas del recubrimiento en la prensa puede provocar la contaminación de la solución fuente y/o la tinta y puede implicar un número inaceptable de copias impresas antes de que la contaminación por dicho colorante haya desaparecido.

Un tercer problema asociado con el procesamiento en la prensa con fuente y tinta es una limpieza insuficiente de las áreas no expuestas.

En la solicitud de patente no publicada PCT/EP 2005/052298, presentada el 18 de mayo de 2005, se describe un método para elaborar una plancha de impresión litográfica en el que el precursor expuesto a modo de imagen se revela con una solución de goma.

## SUMARIO DE LA INVENCIÓN

Es un objeto de la presente invención proporcionar un método para elaborar una plancha de impresión litográfica por medio de un precursor de plancha de fotopolímeros, que se percibe por el usuario como un método que no requiere una etapa de procesamiento en el que la plancha expuesta puede mantenerse en luz ambiental durante un tiempo ilimitado antes de montarse en la prensa. Este objeto se consigue mediante el método definido en la reivindicación 1, que tiene la característica específica de que el precursor, que comprende una capa fotopolimerizable que tiene una composición específica, se expone a modo de imagen y se trata con una solución de goma en una

estación de engomado que comprende al menos una unidad de engomado por lo que la plancha se revela y engoma en una única etapa. La capa fotopolimerizable comprende (i) un compuesto polimerizable, (ii) un iniciador de la polimerización y (iii) un polímero que contiene un grupo ácido y un compuesto que contiene nitrógeno básico capaz de neutralizar dicho grupo ácido o un polímero que contiene un grupo ácido que se neutraliza con un compuesto que contiene nitrógeno básico.

Ya que la plancha se revela y engoma, la imagen litográfica no puede estar afectada durante mucho tiempo por la luz diurna ambiental. Al contrario, una exposición adicional a la luz diurna incrementaría sólo el grado de polimerización de las áreas expuestas, es decir, fortalecerían más que deteriorarían la imagen. Además, los presentes inventores han observado que el precursor, que tiene una capa fotopolimerizable con esta composición específica, muestra una alta sensibilidad y una buena limpieza y la formación de imágenes de alta calidad.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un método para elaborar una plancha de impresión litográfica por medio de un precursor de plancha de fotopolímeros, que se percibe por el usuario como un método que no requiere una etapa de procesamiento y en el que la plancha expuesta puede mantenerse en luz ambiental durante un 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. Este objeto se realiza añadiendo un colorante al recubrimiento de la plancha de fotopolímeros. Ya que las áreas no impresas del recubrimiento se retiran en las unidades de engomado, no hay riesgo de contaminación de la solución fuente o tinta durante el comienzo del trabajo de impresión.

Otras realizaciones específicas de la invención se definen en las reivindicaciones dependientes.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

De acuerdo con la presente invención, se proporciona: un método para elaborar 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 que está provisto de 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,

en el que dicha capa fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable y un iniciador de la polimerización,

b) exponer a modo de imagen dicho recubrimiento en un montador de plancha,

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

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

en el que dicha capa fotopolimerizable comprende adicionalmente un polímero que contiene un grupo ácido y un compuesto que contiene nitrógeno básico capaz de neutralizar dicho grupo ácido, o

en el que dicha capa fotopolimerizable comprende adicionalmente un polímero que contiene un grupo ácido que se neutraliza mediante un compuesto que contiene nitrógeno básico.

En la presente invención, el precursor de plancha de impresión se expone a modo imagen fuera de la prensa por medio de un montador de plancha, es decir, un aparato de exposición láser adecuado para exponer a modo de imagen un precursor. El precursor usado en el método de la presente invención es de trabajo negativo, por ello, en las áreas expuestas el recubrimiento se endurece. Aquí, "endurecido" significa que el recubrimiento se vuelve insoluble o no dispersable por la solución de goma y puede lograrse a través de la polimerización y/o reticulación del recubrimiento.

Después del procesado de imágenes, el precursor de plancha se calienta opcionalmente, en lo sucesivo en este documento también denominado como "pre-calentamiento" o "precalentamiento", para aumentar o para acelerar la polimerización y/o la reacción de reticulación. Esta etapa de precalentamiento se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 150°C y preferiblemente durante un tiempo de residencia de 5 segundos a 1 minuto. La unidad de precalentamiento está provista preferiblemente con elementos de calentamiento tales como lámparas IR, lámparas UV, aire caliente, un rodillo metálico caliente, etc.

Posteriormente se trata el precursor de plancha, es decir, se revela y engoma, en una estación de engomado que comprende al menos una unidad de engomado, preferiblemente dos unidades de engomado, concretamente una primera y segunda unidad de engomado. En la unidad o unidades de engomado, se aplica una solución de goma al recubrimiento del precursor por lo que las áreas no expuestas de la capa fotopolimerizable se retiran del soporte y por lo tanto la superficie hidrófila del soporte en las áreas no expuestas se protegen mediante la adsorción de goma en una única etapa. El revelado con una solución de goma tiene el beneficio adicional de que, debido a la goma restante en la plancha en las áreas no expuestas, no se requiere una etapa de engomado adicional para proteger la superficie del



sódico, la sal sódica de naftalensulfonato alquilado, metilen-dinaftalen-disulfonato disódico, dodecil-bencenosulfonato sódico, aquil-difenilóxido sulfonado, perfluoroalquilsulfonato de amonio o de potasio y dioctil-sulfosuccinato sódico.

Los ejemplos adecuados de los tensioactivos no iónicos incluyen alquil éteres de polioxietileno, alquil aril éteres de polioxietileno en el que el grupo arilo puede ser un grupo fenilo, un grupo naftilo o un grupo heterocíclico aromático, poliestiril fenil éter de polioxietileno, alquil éter de polioxietileno polioxipropileno, polímeros de bloque de polioxietileno polioxipropileno, ésteres parciales de ácidos glicerinalifáticos, ésteres parciales de ácido sorbitanalifático, ésteres parciales de ácido pentaeritrolalifáticos, ésteres propilenglicolmonoalifáticos, ésteres parciales de ácidos sacarosalifáticos, ésteres parciales de ácidos polioxietilensorbitanalifáticos, ésteres parciales de ácidos polioxietilensorbitolalifáticos, ésteres polioxietilenglicoalifáticos, ésteres parciales de ácidos poli-glicerinalifáticos, aceites de ricino polioxietilenados, ésteres parciales de ácidos polioxietilenglicerinalifáticos, dietanolamidas alifáticas, N,N-bis-2-hidroxiálquilaminas, polioxietilen alquilaminas, ésteres trietanolaminalifáticos y óxidos de triálquilamina. Entre estos tensioactivos no iónicos particularmente preferidos están alquilfenil éter de polioxietileno, éteres de polioxietileno alquilnaftilo y los polímeros de bloque de polioxietilen-polioxipropileno. Además, pueden usarse de forma similar tensioactivos de flúor y de silicona aniónicos y no iónicos.

Dos o más de los tensioactivos anteriores pueden usarse en combinación. Por ejemplo, puede preferirse una combinación de dos o más tensioactivos aniónicos diferentes o una combinación de un tensioactivo aniónico y un tensioactivo no iónico. La cantidad de un tensioactivo de este tipo no se limita de forma específica pero es preferiblemente del 0,01 al 30% en peso, más preferiblemente del 0,05 al 20% en peso.

La presencia de tensioactivos en la solución de goma puede mejorar el revelado del precursor de plancha de impresión litográfica y esto puede dar como resultado una sensibilidad y vida útil del precursor de plancha mejoradas. Adicionalmente, la presencia de tensioactivos puede dar como resultado una limpieza mejorada del sustrato y esto puede dar como resultado un rendimiento de la plancha litográfica mejorado.

De acuerdo con la presente invención, la solución de goma tiene preferiblemente un valor de pH entre 3 y 9, más preferiblemente entre 4,5 y 8,5, lo más preferible entre 5 y 7. El pH de la solución de goma se ajusta normalmente con un ácido mineral, un ácido orgánico o una sal inorgánica en una cantidad de aproximadamente el 0,01 al 15% en peso, preferiblemente del 0,02 al 10% en peso. Los ejemplos de los ácidos minerales incluyen ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido metafosfórico. Los ácidos orgánicos se usan especialmente como agentes para el control del pH y como agentes desensibilizadores. Los ejemplos de los ácidos orgánicos incluyen ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos o sales de los mismos, por ejemplo, succinatos, fosfatos, fosfonatos, sulfatos y sulfonatos. Los ejemplos específicos del ácido orgánico incluyen ácido cítrico, ácido acético, ácido oxálico, ácido malónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido levulínico, ácido fítico y ácido fosfónico orgánico.

Preferiblemente, la solución de goma comprende adicionalmente una sal inorgánica. Los ejemplos de la sal inorgánica incluyen nitrato de magnesio, fosfato sódico monobásico, fosfato sódico dibásico, sulfato de níquel, hexametafosfato sódico y tripolifosfato sódico. Se prefiere más un dihidrogenofosfato de metales alcalinos tal como  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  o  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Pueden usarse otras sales inorgánicas como agentes inhibidores de la corrosión, por ejemplo sulfato de magnesio o nitrato de cinc. El ácido mineral, ácido orgánico o sal inorgánica pueden usarse individualmente o en combinación con uno o más de los mismos.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la solución de goma como revelador en el procesamiento de la plancha comprende preferiblemente una mezcla de un tensioactivo aniónico y una sal inorgánica. En esta mezcla el tensioactivo aniónico es preferiblemente un tensioactivo aniónico con un grupo de ácido sulfónico, más preferiblemente una sal de metales alcalinos 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 dihidrogenofosfato de metales alcalinos, lo más preferible  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  o  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la solución de goma que comprende una mezcla de un tensioactivo aniónico y una sal inorgánica tiene preferiblemente un valor de pH entre 3 y 9, más preferiblemente entre 4 y 8, lo más preferible entre 5 y 7.

Además de los componentes anteriores, también puede presentarse en la solución de goma un agente humectante tal como etilenglicol, propilenglicol, trietilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilol propano y diglicerina. El agente humectante puede usarse individualmente o en combinación con uno o más de los mismos. En general, el agente humectante anterior se usa preferiblemente en una cantidad del 1 al 25 % en peso.

Adicionalmente, puede estar presente un compuesto quelado en la solución de goma. El ión de calcio y otras impurezas contenidas en el agua de la dilución pueden tener efectos adversos en la impresión y provocar de esta manera la contaminación del material impreso. Este problema puede eliminarse añadiendo un compuesto quelado al agua de la dilución. Los ejemplos preferidos de un compuesto quelado incluyen ácidos fosfónicos orgánicos o ácidos fosfonoalcanotricarboxílicos. Los ejemplos específicos son sales de potásicas o sódicas del ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido trietilentetraminhexaacético, ácido

hidroxietilendiaminotriacético, ácido nitrilotriacético, ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y ácido aminotri(ácido metilfosfónico). Además de estas sales sódicas o potásicas de estos agentes quelantes, son útiles las sales de amina orgánicas. La cantidad preferida a añadirse un agente quelante de este tipo es del 0,001 al 5% en peso respecto a la solución de goma en forma diluida.

5           Adicionalmente, pueden estar presentes en la solución de goma un antiséptico y un agente anti-espumante. Los ejemplos de un antiséptico de este tipo incluyen fenol, derivados del mismo, formalina, derivados de imidazol, deshidroacetato sódico, derivados de 4-isotiazolin-3-ona, benzoisotiazolin-3-ona, derivados de benzotriazol, derivados de amidinoguanidina, sales de amonio cuaternario, derivados de piridina, derivados de quinolina, derivados de guanidina, diazina, derivados de triazol, oxazol y derivados de oxazina. La cantidad preferida a añadirse de un  
10           antiséptico de este tipo es tal que puede ejercer un efecto estable sobre bacterias, hongos, levaduras o similares. Aunque depende del tipo de bacteria, hongo y levadura, se prefiere del 0,01 al 4% en peso con respecto a la solución de goma en forma diluida. Además, preferiblemente, pueden usarse dos o más antisépticos en combinación para ejercer un efecto aséptico sobre diversos hongos y bacterias. El agente anti-espumante es preferiblemente un agente anti-espumante de silicona. Entre estos agentes anti-espumantes, puede usarse un agente anti-espumante de tipo  
15           dispersión por emulsión o de tipo solubilizado. La cantidad apropiada a añadirse de un agente anti-espumante de este tipo es del 0,001 al 1,0% en peso respecto a la solución de goma en forma diluida.

          Además de los ingredientes anteriores puede estar presente un compuesto estabilizador por radicales en la goma. La cantidad apropiada de dicho compuesto estabilizador por radicales a añadir es del 0,01 al 5% en peso respecto a la solución de goma en una concentración lista para usar. Los estabilizadores de radicales típicos se  
20           describen en el documento EP-A 04 101 955, presentado el 6 de mayo de 2004.

          Además de los componentes anteriores, puede estar presente en la solución de goma un agente receptor de tinta si se desea. Los ejemplos de un agente receptor de tinta de este tipo incluyen aceite de turpentina, xileno, tolueno, heptano inferior, disolvente nafta, kerosina, espíritu mineral, hidrocarburos tales como fracción de petróleo que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 120°C a aproximadamente 250°C, diéster ftalatos (por ejemplo, dibutil ftalato, diheptil ftalato, di-*n*-octil ftalato, di(2-etilhexil) ftalato, dinonil ftalato, didecil ftalato, dilauril ftalato, butilbencil ftalato), ésteres dibásicos alifáticos (por ejemplo, dioctil adipato, butilglicol adipato, dioctil azelato, dibutil sebacato, di(2-etilhexil) sebacato dioctil sebacato), triglicéridos epoxidados (por ejemplo, aceite de semilla de soja de epoxi), éster fosfatos (por ejemplo, tricresil fosfato, trioctil fosfato, triscloroetil fosfato) 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 atmósfera de presión tal como ésteres de benzoatos (por ejemplo, benzoato de bencilo). Los ejemplos de otros disolventes que pueden usarse en combinación con estos disolventes incluyen cetonas (por ejemplo, ciclohexanona), hidrocarburos halogenados (por ejemplo, dicloruro de etileno), éteres de etilenglicol (por ejemplo, monometil éter de etilenglicol, monofenil éter de etilenglicol, monobutil éter de etilenglicol), ácidos alifáticos (por ejemplo, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecílico, ácido laúrico, ácido tridecílico, ácido mirístico, ácido pentadecílico, ácido palmítico, ácido heptadecílico, ácido esteárico, ácido nonadecánico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido heptacosanoico, ácido montánico, ácido melísico, ácido lacérico, ácido isovalérico) y ácidos alifáticos insaturados (por ejemplo, ácido acrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido undecílico, ácido oleico, ácido eláidico, ácido cetoleico, ácido erúxico, ácido butecídico, ácido sórbico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquidónico, ácido propiólico, ácido estearílico, 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, lo más preferible tiene de 8 a 21 átomos de carbono. El agente receptor de tinta puede usarse individualmente o en combinación con uno o más de los mismos. El agente receptor de tinta se usa preferiblemente en una cantidad del 0,01 al 10% en peso, más preferiblemente del 0,05 al 5% en peso. El agente receptor de tinta anterior puede estar presente como una emulsión de aceite en agua o puede solubilizarse con la ayuda de un agente solubilizante.

45           La viscosidad de la solución de goma puede ajustarse a un valor de preferiblemente 1,0 a 5 mPa.s, más preferiblemente de 1,7 a 5 mPa.s, lo más preferible de 2 a 4,5 mPa.s, añadiendo compuestos que aumentan la viscosidad, tales como poli(óxido de etileno) o polivinilalcohol, por ejemplo que tienen un peso molecular entre  $10^4$  y  $10^7$ . Dichos compuestos pueden estar presentes en una concentración de 0,01 a 10 g/l.

50           Una goma secada en horno tiene una composición similar como se ha descrito anteriormente, con la preferencia adicional hacia los compuestos que no se evaporan a las temperaturas de secado en horno normales. Las soluciones de goma secadas en horno o soluciones de engomado secadas en horno pueden ser soluciones acuosas de dodecil fenoxi benceno disulfonato sódico, ácido naftalen sulfónico alquilado, óxido de alquil difenil sulfonato, ácido metilen dinaftalen sulfónico, etc. Otras soluciones de engomado contienen un componente polimérico hidrófilo y un componente de ácido orgánico. Aún así, otras soluciones de engomado secadas en horno contienen la sal potásica del  
55           ácido hidroxietiliden difosfónico. Otras soluciones de engomado secadas en horno contienen un componente de sulfosuccinamato y ácido fosfórico.

          El ángulo de contacto entre la solución de goma secada en horno y la plancha se disminuye preferiblemente añadiendo al menos un tensioactivo. Los tensioactivos preferidos son poliglicoles no iónicos y acrilatos de poliéster alifáticos perfluorados.

60           La viscosidad de la solución de goma secada en horno se lleva a un valor de preferiblemente 1,0 a 5 mPa.s,

más preferiblemente de 1,7 a 5 mPa.s, lo más preferible de 2 a 4,5 mPa.s, añadiendo al menos un compuesto que aumenta la viscosidad. Los compuestos que aumentan la viscosidad preferidos son compuestos de polímero hidrófilo, más preferiblemente óxidos de polietileno. Dichos óxidos de polietileno tienen preferiblemente un peso molecular entre 100.000 y 10.000.000, más preferiblemente entre 500.000 y 5.000.000. Se usan preferiblemente en una concentración de 0,01 a 10 g/l, más preferiblemente de 0,05 a 5 g/l.

En otra realización las soluciones de engomado secadas en horno comprenden (a) agua, (b) al menos un polímero hidrófilo y (c) al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos orgánicos solubles en agua que comprenden al menos dos funciones ácidas y que se seleccionan entre el grupo que consiste en un ácido benceno carboxílico, un ácido benceno sulfónico, un ácido benceno fosfónico, un ácido alcano fosfónico y sales solubles en agua de los mismos. Los compuestos mencionados (b) y (c) que se disuelven en la solución acuosa de acuerdo con la presente invención son tales que no se evaporan a las temperaturas de secado en horno habituales. La capa protectora que se forma permanece soluble en agua, incluso después del secado en horno y puede retirarse fácilmente sin dañar la plancha de impresión.

El componente (b) comprende en particular los siguientes polímeros hidrófilos: N-polivinil-pirrolidona, polivinilmetiléter, copolímeros que contienen unidades de etileno y unidades de anhídrido maleico, homopolímeros o copolímeros que contienen unidades de ácido vinil fosfónico, unidades de ácido vinil metil fosfónico y/o unidades de ácido acrílico y/o un polialquilenglicol, tal como polietilenglicol.

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, grupo carboxilo que contiene ácidos alcano difosfónicos que tienen de 5 a 9 átomos de carbono en el grupo alcano y/o una de las sales solubles en agua de estos ácidos (preferiblemente sales de metales alcalinos o sales de amonio). Los ejemplos específicos del componente (c) 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 (difosfona metano), ácido 4,4-difosfona-heptano-1,7-dioico (ácido 3,3-difosfona-pimeico) y las sales sódicas de estos ácidos. En otras realizaciones la solución de engomado secada en horno a usar puede contener adicionalmente ácidos hidroxi-policarboxílicos, tales como ácido cítrico y/o las sales de los mismos, alcanodiolos solubles en agua que tienen al menos 4 átomos de carbono, tales como hexanodiol-(1,6) y tensioactivos (preferiblemente tensioactivos aniónicos o no iónicos) tales como alquil aril sulfonatos, éter alquil fenol sulfonatos y un tensioactivo natural (por ejemplo Saponin). Los ejemplos específicos de soluciones de goma secada en horno, ingredientes y concentraciones adecuadas de las mismas, pueden encontrarse, por ejemplo, en los documentos EP-A 222 297, EP-A 1 025 992, DE-A 2 626 473 y US 4.786.581.

El soporte

Un soporte litográfico particularmente preferido es un soporte de aluminio anodizado y granulado electroquímicamente. El granulado y anodizado de los soportes de aluminio es bien conocido. El ácido usado para granular puede ser, por ejemplo, ácido nítrico o ácido sulfúrico. El ácido usado para granular comprende preferiblemente cloruro de hidrógeno. También pueden usarse mezclas de, por ejemplo, cloruro de hidrógeno y ácido acético. La relación entre los parámetros de granulado y anodizado electroquímico tales como voltaje del electrodo, naturaleza y concentración del ácido en el electrolito o consumo de energía por un lado y la calidad litográfica obtenida en términos de Ra y el peso anódico ( $\text{g/m}^2$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formados sobre la superficie de aluminio) por otro lado es bien conocida. Se pueden encontrar más detalles sobre la relación entre varios parámetros de producción y el Ra o peso anódico, por ejemplo, en el artículo "Management of Change in the Aluminium Printing Industry" por F. R. Mayers, publicado en el ATB Metallurgie Journal, volumen 42 N° 1-2 (2002) pág. 69.

Los pesos anódicos preferidos están entre 0,5 y 10  $\text{g/m}^2$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , más preferiblemente entre 1 y 5  $\text{g/m}^2$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Un sustrato de aluminio preferido, caracterizado por una rugosidad media aritmética de la línea central menor de 0,45  $\mu\text{m}$  se describe en el documento EP 1 356 926.

El soporte de aluminio anodizado puede someterse al tratamiento post-anódico así denominado para mejorar las propiedades hidrófilas de su superficie. Por ejemplo, el soporte de aluminio puede silicarse tratando su superficie con una solución de silicato sódico a temperatura elevada, por ejemplo 95°C. Como alternativa, puede aplicarse un tratamiento de fosfato que implica tratar la superficie de óxido de aluminio con una solución de fosfato que puede contener además un fluoruro inorgánico. Además, la superficie de óxido de aluminio puede aclararse con ácido cítrico o solución de citrato. Este tratamiento puede realizarse a temperatura ambiente o puede realizarse a una temperatura ligeramente elevada de aproximadamente 30 a 50°C. Un tratamiento interesante adicional implica el aclarado de la superficie de óxido de aluminio con una solución de bicarbonato. Además, la superficie de óxido de aluminio puede tratarse con ácido polivinilfosfónico, ácido polivinilmetilfosfónico, ésteres de ácido fosfórico de alcohol de polivinílico, ácido polivinil sulfónico, ácido polivinilbencenosulfónico, ésteres de ácido sulfúrico de alcohol de polivinílico y acetales de alcoholes polivinílicos formados por reacción con un aldehído alifático sulfonado.

Puede realizarse otro tratamiento post-anódico útil con una solución de ácido poliacrílico o un polímero que

comprende al menos el 30% en mol de unidades monoméricas de ácido acrílico, por ejemplo GLASCOL E15, un ácido poliacrílico, disponible en el mercado de ALLIED COLLOIDS.

Otro tratamiento es el sellado así denominado de los microporos como se describe en el documento WO-2005/111717.

5 La optimización del diámetro del poro y la distribución del mismo de la superficie de aluminio granulada y anodizada como se describe en los documentos EP 1 142 707 y US 6.692.890 puede mejorar la vida de la prensa de la plancha de impresión y puede mejorar la resolución de la plancha de impresión. Evitando los poros largos y profundos como se describe en el documento US 6.912.956 puede mejorar también el comportamiento de viraje de la plancha de impresión.

10 En el documento no publicado EP-A 06 110 468 (presentado el 28-02-2006) se describe un método caracterizador de la superficie de un aluminio granulada y anodizado. El parámetro "profundidad de la picadura media", calculado de acuerdo con este método de caracterización, se correlaciona con el número y profundidad de las picaduras presentes en la superficie de aluminio. La profundidad de las picaduras media de la superficie de aluminio es preferiblemente menor de 2,0  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor de 1,8  $\mu\text{m}$ , lo más preferible menor de 1,5  $\mu\text{m}$ . La desviación típica de la "profundidad de la picadura media" es preferiblemente menor de 0,70, más preferiblemente menor de 0,50, lo más preferible menor de 0,35.

El soporte de aluminio granulada y anodizado puede ser un material similar a una lámina tal como una plancha, o puede ser un elemento cilíndrico tal como un manguito que se puede deslizar en torno a un cilindro de impresión de una prensa de impresión.

20 El soporte también puede ser un soporte flexible, que puede estar provisto de una capa hidrófila, en lo sucesivo en este documento denominada "capa de base". El soporte flexible es, por ejemplo, papel, película de plástico o aluminio. Los ejemplos preferidos de película de plástico son película de tereftalato de polietileno, película de naftalato de polietileno, película de acetato de celulosa, película de poliestireno, película de policarbonato, etc. El soporte de película de plástico puede ser opaco o transparente.

25 La capa de base es preferiblemente una capa hidrófila reticulada obtenida a partir de un aglutinante hidrófilo reticulado con un agente endurecedor tal como formaldehído, glioxal, poliisocianato o un tetra-alquilortosilicato hidrolizado. El último se prefiere particularmente. El espesor de la capa de base hidrófila puede variar en el intervalo de 0,2 a 25  $\mu\text{m}$  y es preferiblemente de 1 a 10  $\mu\text{m}$ . Pueden encontrarse más detalles de las realizaciones preferidas de la capa de base, por ejemplo, en el documento EP-A 1 025 992.

30 El recubrimiento

El recubrimiento sobre el soporte comprende al menos una capa que comprende una composición fotopolimerizable, dicha capa en lo sucesivo en este documento también denominada como "capa fotopolimerizable". Dicho recubrimiento puede comprender adicionalmente una capa protectora de oxígeno, que comprende un polímero soluble en agua o hinchable en agua, sobre dicha capa fotopolimerizable, dicha capa protectora también denominada en lo sucesivo en este documento como "capa superior" o "revestimiento" o "capa de revestimiento". Dicho recubrimiento puede comprender además una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte.

El espesor del recubrimiento varía preferiblemente entre 0,4 y 10  $\text{g/m}^2$ , más preferiblemente entre 0,5 y 5  $\text{g/m}^2$ , lo más preferible entre 0,6 y 3  $\text{g/m}^2$ .

40 La capa fotopolimerizable comprende (i) un compuesto polimerizable, (ii) un iniciador de la polimerización capaz de endurecer dicho compuesto polimerizable en las áreas expuestas y (iii) un polímero que contiene un grupo ácido y un compuesto que contiene nitrógeno capaz de neutralizar dicho grupo ácido o un polímero que contiene un grupo ácido que se neutraliza con un compuesto que contiene nitrógeno básico. La capa fotopolimerizable puede comprender además un compuesto promotor de la adhesión.

45 La capa fotopolimerizable tiene un espesor de recubrimiento que varía preferiblemente entre 0,4 y 5,0  $\text{g/m}^2$ , más preferiblemente entre 0,5 y 3,0  $\text{g/m}^2$ , lo más preferible entre 0,6 y 2,2  $\text{g/m}^2$ .

El compuesto promotor de la adhesión

El compuesto promotor de la adhesión es un compuesto capaz de interactuar con dicho soporte, preferiblemente un compuesto que tiene un enlace de adición polimerizable etilénicamente insaturado y un grupo funcional capaz de interactuar con el soporte, más preferiblemente un grupo funcional capaz de interactuar con un soporte de aluminio granulada y anodizado. Por "interactuar" se entiende cada tipo de reacción o proceso físico y/o químico, por ello, entre el grupo funcional y el soporte, se forma un enlace que puede ser un enlace covalente, un enlace iónico, un enlace complejo, un enlace coordinado o un enlace de puente de hidrógeno y que puede formarse por un proceso de adsorción, una reacción química, una reacción de ácido-base, una reacción de formación de complejo o una reacción de un grupo quelante o un ligando. El compuesto promotor de la adhesión puede estar presente en la capa fotopolimerizable y/o en una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte.

El compuesto promotor de la adhesión puede seleccionarse entre al menos uno de los compuestos de bajo peso molecular o los compuestos poliméricos como se describe en los documentos EP-A 851 299 desde la línea 22 en la página 3 a la línea 1 en la página 4, EP-A 1 500 498 desde el párrafo [0023] en la página 7 al párrafo [0052] en la página 20, EP-A 1 495 866 desde el párrafo [0030] en la página 5 al párrafo [0049] en la página 11, EP-A 1 091 251 desde el párrafo [0014] en la página 3 al párrafo [0018] en la página 20 y EP-A 1 520 694 desde el párrafo [0023] en la página 6 al párrafo [0060] en la página 19. Los compuestos preferidos son aquellos compuestos que comprenden un grupo fosfato o fosfonato como un grupo funcional que puede adsorberse sobre el soporte de aluminio y que comprende un grupo reactivo de doble enlace de adición polimerizable etilénica, especialmente los descritos en los documentos EP-A 851 299 desde la línea 22 en la página 3 a la línea 1 en la página 4 y EP-A 1 500 498 desde el párrafo [0023] en la página 7 al párrafo [0052] en la página 20. También se prefieren aquellos compuestos que comprenden grupos trialkiloxi silano, en lo sucesivo en este documento también denominado como grupos "trialcoxi silano", en los que el alquilo es preferiblemente metilo o etilo, o en los que los grupos trialkiloxi silano están al menos parcialmente hidrolizados a grupos silanol, como grupos funcionales capaces de adsorberse sobre el soporte, especialmente agentes de acoplamiento de silano que tienen un grupo reactivo de doble enlace de adición polimerizable etilénica como se describe en los documentos EP-A 1 557 262 en el párrafo [0279] en la página 49 y EP-A 1 495 866 desde el párrafo [0030] en la página 5 al párrafo [0049] en la página 11.

El compuesto promotor de la adhesión puede estar presente en la capa fotopolimerizable en una cantidad que varía entre el 1 y el 50% en peso, preferiblemente entre el 3 y el 30% en peso, más preferiblemente entre el 5 y el 20% en peso de los componentes no volátiles de la composición.

El compuesto promotor de la adhesión puede estar presente en la capa intermedia en una cantidad de al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 80% en peso, más preferiblemente al menos el 90%, lo más preferible el 100% en peso de los componentes no volátiles de la composición.

La capa intermedia opcional tiene un espesor de recubrimiento que varía preferiblemente entre 0,001 y 1,5 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente entre 0,003 y 1,0 g/m<sup>2</sup>, lo más preferible entre 0,005 y 0,7 g/m<sup>2</sup>.

El compuesto polimerizable y el iniciador de la polimerización

De acuerdo con una realización de la presente invención, dicho monómero u oligómero polimerizable es un monómero u oligómero que comprende al menos un grupo funcional epoxi o éter vinílico y dicho iniciador es un generador de ácido Bronsted capaz de generar ácido libre, opcionalmente en presencia de un sensibilizador, tras la exposición, en lo sucesivo en este documento dicho iniciador también denominado como "fotoiniciador catiónico" o "iniciador catiónico".

Los monómeros epoxi polifuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano, bis-(3,4-epoxicicloheximetil) adipato, resina epoxi de bisfenol A epiclorhidrina difuncional y resina epoxi etano epiclorhidrintetrafenilol multifuncional.

Los fotoiniciadores catiónicos adecuados incluyen, por ejemplo, hexafluoroantimonato de triarilsulfonio, hexafluorofosfato de triarilsulfonio, hexafluoroantimonato de diarylodonio y s-triazina sustituida con haloalquilo. Se indica que la mayoría de los iniciadores catiónicos son también iniciadores de radicales libres porque, además de generar ácido Bronsted, también generan radicales libres durante la fotodescomposición o termodescomposición.

De acuerdo con una realización más preferida de la presente invención, dicho monómero u oligómero polimerizable es un compuesto etilénicamente insaturado, que tiene al menos un grupo etilénico terminal, en lo sucesivo en este documento también denominado como "monómero polimerizable por radicales libres" y dicho iniciador es un compuesto, capaz de generar radicales libres, opcionalmente en presencia de un sensibilizador, tras la exposición, en lo sucesivo en este documento dicho iniciador también se denomina como "iniciador de radicales libres".

Los monómeros polimerizables por radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, monómeros de (met)acrilato multifuncionales (tales como ésteres de (met)acrilato de etilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, etilenglicol etoxilado y trimetilolpropano etoxilado, (met)acrilato uretanado multifuncional y (met)acrilato epoxilado) y diacrilatos de amina oligoméricos. Los monómeros (met)acrílicos pueden tener también otro doble enlace o grupo epóxido, además del grupo (met)acrilato. Los monómeros de (met)acrilato pueden contener también una funcionalidad ácida (tal como ácido carboxílico) o básica (tal como amina).

Cualquier iniciador de radicales libres capaz de generar radicales libres directamente o en presencia de un sensibilizador tras la exposición puede usarse como un iniciador de radicales libres de esta invención. Los iniciadores de radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, los derivados de acetofenona (tales como 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y 2-metil-1-[4-(metiltio) fenil-2-morfolino propan-1-ona]; benzofenona; bencilo; cetocoumarina (tal como 3-benzoil-7-metoxi coumarina y 7-metoxi cumarina); xantona; tioxantona; benzoína o una antraquinona sustituida con alquilo; sales de onio (tales como hexafluoroantimonato de diarylodonio, triflato de diarylodonio, hexafluoroantimonato de (4-(2-hidroxitetradecil-oxi)-fenil)fenilyodonio, hexafluorofosfato de triarilsulfonio, *p*-toluenosulfonato de triarilsulfonio, hexafluoroantimonato de (3-fenilpropan-2-onil)triarilfosfonio y hexafluorofosfato de N-etoxi(2-metil)piridinio y sales de onio como se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 5.955.238, 6.037.098 y 5.629.354); sales de borato (tales como trifenil(*n*-butil)borato de tetrabutylamonio, trifenil(*n*-butil)borato de tetraetilamonio, tetrafenilborato de difenilyodonio

5 y trifenil(*n*-butil)borato de trifenilsulfonio y las sales de borato como se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 6.232.038 y 6.218.076); s-triazinas sustituidas con haloalquilo (tales como 2,4-bis(triclorometil)-6-(*p*-metoxi-estiril)-s-triazina, 2,4-bis(triclorometil)-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 se describe en las Patentes de Estados Unidos 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 de onio, las sales de borato y las s-triazinas son los iniciadores de radicales libres preferidos. Las sales de diarylodonio y las sales de triarilsulfonio son las sales de onio preferidas. Las sales de triarilalquilborato son las sales de borato preferidas. Las s-triazinas sustituidas con triclorometil son las s-triazinas preferidas.

10 Los iniciadores de fotopolimerización conocidos pueden usarse en la composición de la presente invención, en una realización preferida de la presente invención la composición fotopolimerizable de acuerdo con la presente invención comprende un compuesto de hexaaril-bisimidazol (HABI; dímero de triaril-imidazol) como un iniciador de fotopolimerización solo o en combinación con fotoiniciadores adicionales.

15 Se describe un procedimiento para la preparación de hexaarilbisimidazoles en el documento DE 1470 154 y su uso en composiciones fotopolimerizables se documenta en los documentos EP 24 629, EP 107 792, US 4 410 621, EP 215 453 y DE 3 211 312. Los derivados preferidos son, por ejemplo, 2,4,5,2',4',5'-hexafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-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'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-etoxifenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol y 2,2'-bis(2,6-difluorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol. La cantidad del fotoiniciador HABI varía típicamente del 0,01 al 30% en peso, preferiblemente del 0,5 al 20% en peso, con relación al peso total de los componentes no volátiles de la composición fotopolimerizable.

25 Puede obtenerse una sensibilidad muy alta en el contexto de la presente invención mediante la combinación de un abrillantador óptico como sensibilizador y un hexaarilbisimidazol como fotoiniciador.

30 Las clases adecuadas de fotoiniciadores distintos de compuestos de hexaarilbisimidazol incluyen cetonas aromáticas, sales de 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 compuesto sin boro que comprende el iniciador de fotopolimerización y, particularmente preferido, el iniciador de fotopolimerización comprende un compuesto sin boro. Muchos ejemplos específicos de fotoiniciadores adecuados para la presente invención pueden encontrarse en el documento EP-A 1 091 247. Otros iniciadores preferidos son las trihalo metil sulfonas.

35 Preferiblemente, se usan compuestos de hexaarilbisimidazol y/o compuestos de metaloceno solos o en combinación con otros fotoiniciadores adecuados, en particular con cetonas aromáticas, sales de onio aromáticas, peróxidos orgánicos, compuestos tio, compuestos de éster de cetoxima, compuestos de azinio, compuestos de éster activo o compuestos que tienen un enlace carbono-halógeno.

En una realización preferida de la presente invención los compuestos de hexaarilbisimidazol comprenden más del 50% en mol, preferiblemente al menos el 80% en mol y particularmente preferido al menos el 90% en mol de todos los fotoiniciadores usados en la composición fotopolimerizable de la presente invención.

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

45 La capa fotopolimerizable puede comprender también un monómero multifuncional. Este monómero contiene al menos dos grupos funcionales seleccionados entre un grupo etilénicamente insaturado y/o un grupo epoxi o éter vinílico. Los monómeros particulares funcionales para su uso en el recubrimiento de fotopolímeros se describen en los documentos 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 las referencias citadas: Chemistry & Technology UV & EB formulation for coatings, inks & paints - Volumen 2 - Prepolymers and Reactive Diluents for UV and EB Curable Formulations por N.S. Allen, M.A. Johnson, P.K.T. Oldring, M.S. Salim - Editado por P.K.T. Oldring - 1991 - ISBN 0 947798102. Particularmente preferidos son monómeros multifuncionales de uretano (met)acrilato, que pueden usarse

solos o en combinación con otros monómeros multifuncionales de (met)acrilato.

5 La capa fotopolimerizable puede comprender también un co-iniciador. Típicamente, se usa un co-iniciador en combinación con un iniciador de radicales libres y/o un iniciador catiónico. Los co-iniciadores particulares para su uso en el recubrimiento de fotopolímeros se describen en los documentos 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 de referencia que incluye las referencias citadas: Chemistry & Technology UV & EB formulation for coatings, inks & paints - Volumen 3 -Photoinitiators for Free Radical y Cationic Polymerisation por K.K. Dietliker - Editado por P.K.T. Oldring - 1991 - ISBN 0 947798161.

10 La capa fotopolimerizable puede comprender también un inhibidor. Los inhibidores particulares para su uso en el recubrimiento de fotopolímeros se describen en los documentos US 6.410.205, EP 1288720 y la solicitud de patente no publicada EP-A 04101955, presentada el 6/5/2004.

El polímero que contiene un grupo ácido y el compuesto que contiene nitrógeno básico de la capa fotopolimerizable

15 De acuerdo con la presente invención, la capa fotopolimerizable comprende un polímero que contiene un grupo ácido y un compuesto que contiene nitrógeno básico capaz de neutralizar dicho grupo ácido o un polímero que contiene un grupo ácido que se neutraliza con un compuesto que contiene nitrógeno básico.

20 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho compuesto que contiene nitrógeno básico tiene un grupo amino, un grupo amidina o un grupo guanidina. Dicho grupo amino es preferiblemente un grupo amino terciario. Dicho grupo amino puede contener un grupo aromático o heterocíclico, que puede ser monocíclico, bicíclico o tricíclico, tales como un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo naftilo o un grupo derivado de piridina, pirimidina, triazina, oxazina, pirrol, triefeno, furano, triazol, oxazol, indeno, indol, benzofurano, benzoxazol, antraceno, fluoreno o carbazol, siendo sustituido cada uno de ellos opcionalmente. En otra realización preferida, dicho compuesto que contiene nitrógeno básico comprende adicionalmente un grupo que tiene un enlace etilénicamente insaturado. Dicho grupo que tiene un enlace etilénicamente insaturado es lo más preferible un grupo vinilo o un grupo (met)acrilato.

25 Ejemplos de compuestos que contienen nitrógeno básico son

N,N-dimetil amino etil (met)acrilato,

N,N-dimetil amino propil (met)acrilato,

N,N-dietil amino propil (met)acrilato,

N,N-dietil amino etil (met)acrilato,

30 N,N-dietil amino propil (met)acrilamida,

carbamato de N,N-dimetil amino etil-N'-(met)acrililoilo,

N,N-dietil amino-etoxietil (met)acrilato,

t-butil amino etil (met)acrilato,

N,N-dietil amino etanol,

35 N,N-dimetil anilina,

N,N-dimetil amino etoxi etanol,

2-amino-2-etil-1,3-propanodiol,

tetra(hidroxi etil) etilen diamina,

tetrametil hexano diamina,

40 tetrametil butano diamina,

trietanol amina,

trietil amina,

2-N-morforino etanol,

2-piperidino etanol,

- N-metil amino etanol,  
 N,N-dimetil amino etanol,  
 N-etil amino etanol,  
 N,N,N-butil amino dietanol,  
 5 N,N-dimetil amino etoxi etanol,  
 N,N-dietil amino etoxi etanol,  
 N,etanol amina,  
 N,N-dietanol amina,  
 N,N,N-trietanol amina,  
 10 N-metil dietanol amina,  
 N,N,N-tri-isopropanol amina,  
 N,N-dimetil dihidroxipropil amina,  
 N,N-dietil dihidroxipropil amina,  
 N-metil-glucamina,  
 15 Piperazina,  
 Metilpiperazina,  
 N-hidroxietilpiperazina,  
 N-hidroxietilpiperazina,  
 N,N-dihidroxietilpiperazina o  
 20 N-hidroxietilpiperidina.

De estos compuestos que contienen nitrógeno se prefieren compuestos menos volátiles para evitar molestias por olores.

- Dicho polímero que contiene un grupo ácido es un polímero que comprende una unidad monomérica que tiene en la cadena lateral un grupo ácido. Dicho grupo ácido es preferiblemente un grupo de ácido carboxílico, un grupo de ácido sulfónico, un grupo imida o un grupo de sulfonamida primaria (es decir,  $-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ ) o secundaria (es decir,  $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ ). Dicho polímero que contiene un grupo ácido es preferiblemente un polímero o copolímero de ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido itacónico o una amida de (met)acrilo.
- 25

- En la presente invención, el compuesto que contiene nitrógeno básico puede añadirse previamente al polímero que contiene un grupo ácido por lo que el grupo ácido se neutraliza mediante el compuesto que contiene nitrógeno básico, dando como resultado la formación de una sal del ácido y la base y este polímero se añade a la solución para recubrir la capa fotopolimerizable. En la formación de sal, el ácido y la base se unen principalmente de forma iónica entre sí. De forma alternativa, el polímero que contiene un grupo ácido y el compuesto que contiene nitrógeno básico pueden añadirse ambos a la solución para recubrir la capa fotopolimerizable. La proporción de la cantidad de compuesto que contiene nitrógeno básico respecto a la cantidad de grupos ácidos presentes en el polímero puede variar del 1 al 100% en mol, preferiblemente del 5 al 100% en mol, más preferiblemente del 10 al 100% en mol, lo más preferible del 20 al 100%.
- 30
- 35

- En otra realización, el compuesto que contiene nitrógeno básico puede añadirse en exceso a la cantidad de grupos ácidos presentes en el polímero. En esta realización, la proporción de la cantidad de compuesto que contiene nitrógeno básico respecto a la cantidad de grupos ácidos presentes en el polímero puede variar entre 1 a 200% en mol, preferiblemente entre 50 a 200% en mol, más preferiblemente entre 100 a 200% en mol, lo más preferible entre 110 a 200% en mol. La presencia de un exceso del compuesto que contiene nitrógeno básico puede mejorar la revelabilidad del precursor de plancha de impresión y puede mejorar también la estabilidad del pH de la solución de goma durante el procesamiento.
- 40

Otros aglutinantes

- 45 Además, la capa fotopolimerizable puede comprender también otro aglutinante. Este aglutinante puede

seleccionarse entre una amplia serie de polímeros orgánicos. Pueden usarse también composiciones de diferentes aglutinantes. Los aglutinantes útiles incluyen por ejemplo polialquileno clorado (en particular polietileno clorado y polipropileno clorado), alquil ésteres de ácido polimetacrílico o alquénil ésteres (en particular copolímeros polimetil (met)acrilato, polietil (met)acrilato, polibutil (met)acrilato, poliisobutil (met)acrilato, polihexil (met)acrilato, poli(2-etilhexil) (met)acrilato y polialquil met(acrilato) de ésteres alquílicos o ésteres alquénílicos de ácido (met)acrílico con otros monómeros copolimerizables (en particular con (met)acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno y/o butadieno), cloruro de polivinilo (PVC, copolímeros de vinilcloruro/(met)acrilonitrilo, cloruro de polivinilideno (PVDC), copolímeros de cloruro de vinilideno/(met)acrilonitrilo, polivinil acetato, alcohol polivinílico, 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/alquil (met)acrilato, terpolímeros de (met)acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), poliestireno, poli( $\alpha$ -metilestireno), poliamidas, poliuretanos, poliésteres, metil celulosa, etilcelulosa, acetil celulosa, hidroxil-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil)celulosa, carboximetil celulosa, polivinil formal y polivinil butiral. Los aglutinantes particularmente preferidos son polímeros que tienen vinilcaprolactama, vinilpirrolidona o vinilpirrolidona alquilada como unidades monoméricas. Los polímeros de vinilpirrolidona alquilados pueden obtenerse injertando alfa-olefinas sobre la cadena principal del polímero de vinilpirrolidona. Los ejemplos típicos de dichos productos son los polímeros de Agrimer AL Graft disponibles en el mercado de ISP. La longitud del grupo de alquilación puede variar de C<sub>4</sub> a C<sub>30</sub>. Otros aglutinantes útiles son aglutinantes que contienen grupos carboxilo, en particular copolímeros que contienen unidades monoméricas de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados o unidades monoméricas de ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados (preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido maleico o ácido itacónico). Por el término "copolímeros" se entiende en el contexto de la presente invención como polímeros que contienen unidades de al menos 2 monómeros diferentes, por lo tanto también como terpolímeros y polímeros altamente mezclados. Los ejemplos particulares de copolímeros útiles son los que contienen unidades de ácido (met)acrílico y unidades de alquil (met)acrilatos y/o (met)acrilonitrilo así como copolímeros que contienen unidades de ácido crotonico y unidades de alquil (met)acrilatos y/o (met)acrilonitrilo y copolímeros de ácido vinilacético/alquil (met)acrilato. También son copolímeros adecuados los que contienen unidades de anhídrido maleico o monoalquil ésteres de ácido maleico. Entre estos están, por ejemplo, copolímeros que contienen unidades de anhídrido maleico y estireno, éteres o ésteres insaturados o hidrocarburos alifáticos insaturados y los productos de esterificación obtenidos de dichos copolímeros. Los aglutinantes adecuados adicionales son productos que se obtienen de la conversión de polímeros que contienen hidroxilo con anhídridos dicarboxílicos intramoleculares. Los aglutinantes adecuados adicionales son polímeros en los que están presentes los grupos con átomos de hidrógeno ácido, de los cuales algunos o todos se convierten con isocianatos activados. Los ejemplos de estos polímeros son productos obtenidos por la conversión de polímeros que contienen hidroxilo con sulfonil isocianatos aromáticos o alifáticos o isocianatos de ácido fosfínico. También son adecuados los polímeros con grupos hidroxilo aromáticos o alifáticos, por ejemplo, copolímeros que contienen unidades de hidroxialquil (met)acrilatos, alcohol alílico, hidroxiestireno o alcohol vinílico, así como resinas epoxi, que les proveen un número suficiente de grupos OH libres. Los aglutinantes útiles particulares y los aglutinantes reactivos útiles particulares se describen en los documentos 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.

Los polímeros orgánicos usados como aglutinantes tienen un peso molecular medio típico PM entre 600 y 700000, preferiblemente entre 1000 y 350000. Se da más preferencia a los polímeros que tienen un número ácido entre 10 a 250, preferiblemente de 20 a 200, o un número de hidroxilos entre 50 y 750, preferiblemente entre 100 y 500. La cantidad de aglutinante o aglutinantes generalmente varía del 10 al 90% en peso, preferiblemente del 20 al 80% en peso, respecto al peso total de los componentes no volátiles de la composición.

También son aglutinantes particulares adecuados los copolímeros de vinilacetato y vinilalcohol, que comprenden preferiblemente vinilalcohol en una cantidad del 10 al 98% en mol de vinilalcohol, más preferiblemente entre el 35 y el 95% en mol, lo más preferible del 40 al 75% en mol, los mejores resultados se obtienen con el 50 al 66% de vinilalcohol. El valor de éster, medido por el método como se define en la norma DIN 53 401, de los copolímeros de vinilacetato y vinilalcohol varía preferiblemente entre 25 y 700 mg de KOH/g, más preferiblemente entre 50 y 500 mg de KOH/g, lo más preferible entre 100 y 300 mg de KOH/g. La viscosidad de los copolímeros de vinilacetato y vinilalcohol se miden en una solución acuosa al 4% en peso a 20°C como se define en la norma DIN 53 015 y la viscosidad varía preferiblemente entre 3 y 60 mPa.s, más preferiblemente entre 4 y 30 mPa.s, lo más preferible entre 5 y 25 mPa.s. El peso molecular PM medio de los copolímeros de vinilacetato y vinilalcohol varía preferiblemente entre 5000 y 500000 g/mol, más preferiblemente entre 10000 y 400000 g/mol, lo más preferible entre 15000 y 250000 g/mol. Se describen otros aglutinantes preferidos en el documento EP 152 819 B1 en la página 2 línea 50-página 4 línea 20 y en el documento EP 1 043 627 B1 en el párrafo [0013] de la página 3.

En otra realización, el aglutinante polimérico puede comprender una cadena principal hidrófoba y grupos colgantes que incluyen, por ejemplo, un segmento de poli(óxido de alquilen) hidrófilo. El aglutinante polimérico puede incluir también grupos ciano colgantes unidos a la cadena principal hidrófoba. Puede emplearse también una combinación de dichos aglutinantes. Generalmente, el aglutinante polimérico es un sólido a temperatura ambiente y es típicamente un termoplástico no elastomérico. El aglutinante polimérico comprende regiones hidrófilas e hidrófobas, que se piensa que es importante para resaltar la diferenciación de las áreas expuestas y no expuestas facilitando la revelabilidad. Generalmente, el aglutinante polimérico se caracteriza por un valor de peso molecular medio (PM) en el intervalo de aproximadamente 10000 a 250000, más frecuentemente en el intervalo de aproximadamente 25000 a 200000. La composición polimerizable puede comprender partículas discretas del aglutinante polimérico.

Preferiblemente, las partículas discretas son partículas del aglutinante polimérico que están suspendidas en la composición polimerizable. La presencia de partículas discretas tiende a promover la revelabilidad de las áreas no expuestas. Los ejemplos específicos de los aglutinantes poliméricos de acuerdo con esta realización se describen en los documentos US 6.899.994, 2004/0260050, US2005/0003285, US2005/0170286 y US2005/0123853. Además del aglutinante polimérico de esta realización, la capa que puede imprimirse en imagen puede comprender opcionalmente uno o más co-aglutinantes. Los co-aglutinantes típicos son polímeros solubles en agua o dispersables en agua, tales como, derivados de celulosa, alcohol polivinílico, ácido poliacrílico, ácido poli(met)acrílico, polivinil pirrolidona, polilactido, ácido polivinil fosfónico, co-polímeros sintéticos, tales como el co-polímero de un alcoxi (met)acrilato de polietilenglicol. Los ejemplos específicos de co-aglutinantes se describen en los documentos US2004/0260050, US2005/0003285 y US2005/0123853. Los precursores de plancha de impresión, la capa que puede imprimirse en imagen que comprende un aglutinante y opcionalmente un co-aglutinante de acuerdo con esta realización y se describen en más detalle en los documentos US2004/0260050, US2005/0003285 y US2005/0123853, comprenden opcionalmente un recubrimiento superior y una capa intermedia.

#### Tensioactivo

Pueden añadirse diversos tensioactivos en la capa polimerizable para permitir o mejorar la revelabilidad del precursor con una solución de goma. Pueden usarse los tensioactivos poliméricos y de molécula pequeña. Se prefieren los tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos no iónicos preferidos son polímeros y oligómeros que contienen uno o más segmentos de poliéter (tales como polietilenglicol, polipropilenglicol y copolímeros de etilenglicol y propilenglicol). Los ejemplos de tensioactivos no iónicos preferidos son copolímeros de bloque de propilenglicol y etilenglicol (también denominados copolímeros de bloque de óxido de propileno y óxido de etileno); oligómeros de acrilato etoxilados o propoxilados; y alquifenoles polietoxilados y alcoholes grasos polietoxilados. El tensioactivo no iónico se añade preferiblemente en una cantidad que varía entre el 0,1 y el 30% en peso del recubrimiento, más preferiblemente entre el 0,5 y el 20% y lo más preferible entre el 1 y el 15%.

#### Sensibilizador

La composición fotocurable puede comprender también un sensibilizador. Los sensibilizadores altamente preferidos son sensibilizadores que absorben luz violeta, que tienen un espectro de absorción entre 350 nm y 450 nm, preferiblemente entre 370 nm y 420 nm, más preferiblemente entre 390 nm y 415 nm. Se desvelan sensibilizadores particulares preferidos en los documentos EP 1 349 006 del párrafo [0007] al [0009], EP-A-3103499, presentado el 22/09/2003 y WO2004/047930, que incluyen las referencias citadas en estas solicitudes de patente. Otros sensibilizadores altamente preferidos son tintes de absorción de luz infrarroja, que tienen un espectro de absorción entre 750 nm y 1300 nm, preferiblemente entre 780 nm y 1200 nm, más preferiblemente entre 800 nm y 1100 nm. Los sensibilizadores particulares preferidos son tintes de heptametinaciano, especialmente los tintes descritos en el documento EP 1 359 008 del párrafo [0030] al [0032]. Otros sensibilizadores preferidos son sensibilizadores que absorben luz azul, verde o roja, que tienen un espectro de absorción entre 450 nm y 750 nm. Los sensibilizadores útiles pueden seleccionarse entre los tintes de sensibilización descritos en los documentos 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.

#### 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 separada debajo o sobre la capa fotopolimerizable. Después del procesamiento con una solución de goma, al menos parte del colorante queda en las áreas del revestimiento endurecidas y puede producirse una imagen visible en el soporte retirando el recubrimiento, incluyendo el colorante, en las áreas no expuestas en el procesamiento de la goma.

El colorante puede ser un tinte o un pigmento. Puede usarse un tinte o un pigmento como un colorante cuando la capa, que comprende el tinte o el pigmento, es de color para el ojo humano.

El colorante puede ser un pigmento. Pueden usarse diversos tipos de pigmentos tales como pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos, negro de humo, pigmentos en polvo metálicos y pigmentos fluorescentes. Se prefieren los pigmentos orgánicos.

Los ejemplos específicos de pigmentos orgánicos incluyen pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinacridonaquinona, pigmentos de dioxazina, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de antrapirimidina, pigmentos de antantrona, pigmentos de indantrona, pigmentos de flavantrona, pigmentos de perileno, pigmentos de dicetopirrolpirrol, pigmentos de perinona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de antraquinona, pigmentos de tioindigo, pigmentos de bencimidazolona, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de azometina y pigmentos azo.

Los ejemplos específicos de pigmentos que se pueden usar como colorante son los siguientes (en este documento I.C. es una abreviatura para Índice de Color; por un pigmento coloreado de azul se entiende un pigmento que aparece azul para el ojo humano; los otros pigmentos coloreados tienen que entenderse de una forma análoga):

- Pigmentos coloreados de azul que incluyen I.C. Pigmento Azul 1, I.C. Pigmento Azul 2, I.C. Pigmento Azul 3, I.C. Pigmento Azul 15 : 3, I.C. Pigmento Azul 15 : 4, I.C. Pigmento Azul 15 : 34, I.C. Pigmento Azul 16, I.C.

Pigmento Azul 22, I.C. Pigmento Azul 60 y similares; e I.C. Índigo Azul 4, I.C. Índigo Azul 60 y similares;

- Pigmentos coloreados de rojo que incluyen I.C. Pigmento Rojo 5, I.C. Pigmento Rojo 7, I.C. Pigmento Rojo 12, I.C. Pigmento Rojo 48 (Ca), I.C. Pigmento Rojo 48 (Mn), I.C. Pigmento Rojo 57 (Ca), I.C. Pigmento Rojo 57 : 1, I.C. Pigmento Rojo 112, I.C. Pigmento Rojo 122, I.C. Pigmento Rojo 123, I.C. Pigmento Rojo 168, I.C. Pigmento Rojo 184, I.C. Pigmento Rojo 202 e I.C. Pigmento Rojo 209;

- Los pigmentos coloreados de Amarillo que incluyen I.C. Pigmento Amarillo 1, I.C. Pigmento Amarillo 2, I.C. Pigmento Amarillo 3, I.C. Pigmento Amarillo 12, I.C. Pigmento Amarillo 13, I.C. Pigmento Amarillo 14C, I.C. Pigmento Amarillo 16, I.C. Pigmento Amarillo 17, I.C. Pigmento Amarillo 73, I.C. Pigmento Amarillo 74, I.C. Pigmento Amarillo 75, I.C. Pigmento Amarillo 83, I.C. Pigmento Amarillo 93, I.C. Pigmento Amarillo 95, I.C. Pigmento Amarillo 97, I.C. Pigmento Amarillo 98, I.C. Pigmento Amarillo 109, I.C. Pigmento Amarillo 110, I.C. Pigmento Amarillo 114, I.C. Pigmento Amarillo 128, I.C. Pigmento Amarillo 129, I.C. Pigmento Amarillo 138, I.C. Pigmento Amarillo 150, I.C. Pigmento Amarillo 151, I.C. Pigmento Amarillo 154, I.C. Pigmento Amarillo 155, I.C. Pigmento Amarillo 180 e I.C. Pigmento Amarillo 185;

- Los pigmentos coloreados de Naranja incluyen C. I. Pigmento Naranja 36, I.C. Pigmento Naranja 43 y una mezcla de estos pigmentos.

Los pigmentos coloreados de Verde incluyen I.C. Pigmento Verde 7, I.C. Pigmento Verde 36 y una mezcla de estos pigmentos;

- Los pigmentos coloreados de Negro incluyen: los fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation, 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., por ejemplo, Raven 5750, Raven 5250, Raven 5000, Raven 3500, Raven 1255 y Raven 700; los fabricados por Cabot Corporation, por ejemplo, Regal 400 R, Regal 330 R, Regal 660 R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300 y Monarch 1400; y los fabricados por Degussa, por ejemplo, Color Black FW1, Color Black FW 2, Color Black FW 2 V, Color Black FW 18, Color Black FW 200, Color Black S 150, Color Black S 160, Color Black S 170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140 U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A y Special Black 4.

Pueden usarse también como colorantes otros tipos de pigmentos tales como pigmentos marrones, pigmentos violetas, pigmentos fluorescentes y pigmentos en polvo metálicos. Los pigmentos pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más pigmentos como colorante.

Se prefieren los pigmentos coloreados de azul, que incluyen pigmentos cian.

Los pigmentos pueden usarse estando o no sujetos al tratamiento superficial de las partículas de pigmento. Preferiblemente, los pigmentos se someten al tratamiento superficial. Los métodos para el tratamiento superficial incluyen métodos para aplicar un recubrimiento superficial de resina, métodos para aplicar tensioactivos y métodos para enlazar un material reactivo (por ejemplo, un agente de acoplamiento de silano, un compuesto de epoxi, poliisocianato o similares) a la superficie del pigmento. Los ejemplos adecuados de pigmentos con tratamiento superficial son los pigmentos modificados descritos en el documento WO 02/04210. Específicamente, los pigmentos modificados coloreados de azul descritos en el documento WO 02/04210 se prefieren como colorante en la presente invención.

Los pigmentos tienen un tamaño de partícula que es preferiblemente menor de 10  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menos de 5  $\mu\text{m}$  y especialmente preferible menor de 3  $\mu\text{m}$ . El método para dispersar los pigmentos puede ser cualquiera de los métodos de dispersión conocidos que se usan para la producción de tinta o tóner o similares. Las máquinas de dispersión incluyen un dispersador ultrasónico, un molino de arena, una moledora, un molino de perlas, un súper molino, un molino de bolas, una turbina, un distribuidor, un molino KD, un molino coloidal, un dinatrón, un molino de tres cilindros y una prensa amasadora. Se describen detalles de las mismas en "Latest Pigment Applied Technology" (CMC Publications, publicado en 1986).

Puede excluirse un agente dispersante en la preparación de las dispersiones de los pigmentos de dispersión así llamados. Los ejemplos específicos de pigmentos autodispersantes son pigmentos que se someten a un tratamiento superficial de tal forma que la superficie pigmentada es compatible con el líquido dispersante. Los ejemplos típicos de pigmentos auto-dispersantes en un medio acuoso son pigmentos que tienen grupos iónicos o ionizables o cadenas de polietilénóxido acopladas a la superficie de la partícula. Los ejemplos de grupos iónicos o ionizables son grupos ácidos o sales de los mismos tales como un grupo ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico o ácido fosfónico y las sales de metales alcalinos de estos ácidos. Los ejemplos adecuados de pigmentos autodispersantes se describen en el documento WO 02/04210 y éstos son preferidos en la presente invención. Son preferidos los pigmentos autodispersantes coloreados de azul en el documento WO 02/04210.

Típicamente, la cantidad de pigmento en el recubrimiento puede estar 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  $\text{g/m}^2$ , lo más preferible de aproximadamente 0,01  $\text{g/m}^2$  a 0,1  $\text{g/m}^2$ .

El colorante puede ser también un tinte. Cualquier tinte conocido, tales como los tintes disponibles en el mercado o tintes descritos en, por ejemplo, "Dye Handbook" (editado por la Organic Synthetic Chemistry Association, publicado en 1970) que son coloreados para el ojo humano, pueden usarse como colorante en el recubrimiento fotopolimerizable. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen tintes azo, tintes azo de sales de complejos de metales, tintes azo pirazolona, tintes de antraquinona, tintes de ftalocianina, tintes de carbionio, tintes de quinonimina, tintes de metina y similares. Se prefieren los tintes de ftalocianina. Los tintes adecuados son tintes orgánicos de formación de sales y pueden seleccionarse entre tintes solubles en aceite y tintes básicos. Los ejemplos específicos de los mismos son (en este documento I.C. es una abreviatura para Índice de Color): Oil Yellow 101, Oil Yellow 103, Oil Pink 312, Oil Green BG, Oil Blue GOS, Oil Blue 603, Oil Black BY, Oil Black BS, Oil Black T-505, Victoria Pure Blue, Violeta Cristal (CI42555), Violeta de Metilo (CI42535), Violeta de Etilo, Rodamina B (CI415170B), Verde de Malaquita (CI42000), Azul de Metileno (CI52015). También, pueden usarse como colorante los tintes descritos en el documento GB 2 192 729.

Típicamente, la cantidad de tinte en el recubrimiento puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,005 g/m<sup>2</sup> a 2 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente de aproximadamente 0,007 g/m<sup>2</sup> a 0,5 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente de aproximadamente 0,01 g/m<sup>2</sup> a 0,2 g/m<sup>2</sup>, lo más preferible de aproximadamente 0,01 g/m<sup>2</sup> a 0,1 g/m<sup>2</sup>.

#### 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 las exposición. Después de la exposición a modo de imagen del precursor, puede producirse una imagen visible, en lo sucesivo en este documento también denominada como "imagen de impresión". El agente de impresión puede ser un compuesto como se describe en el documento EP-A-1 491 356 en los párrafos [0116] a [0119] en las páginas 19 y 20 y en el documento US 2005/8971 en los párrafos [0168] a [0172] en la página 17. Los agentes de impresión preferidos son los compuestos descritos en la solicitud PCT no publicada PCT/EP 2005/053141, presentada el 1 de julio de 2005, de la línea 1 en la página 9 a la línea 27 en la página 20. Más preferidos son los tintes-IR como se describe en la Solicitud de Patente no publicada EP 05 105 440.1, presentada el 21 de junio de 2005, desde la línea 32 en la página 5 hasta la línea 9 en la página 32.

#### El contraste

El contraste de la imagen formada después de la exposición a modo de imagen y el procesamiento con una solución de goma se define como la diferencia entre la densidad óptica en el área expuesta respecto a la densidad óptica en el área no expuesta y este contraste es preferiblemente tan elevado como sea posible. Esto permite al usuario final establecer inmediatamente si el precursor se ha expuesto y procesado o no aún con la solución de goma, para distinguir las diferentes selecciones de color y para analizar la calidad de la imagen sobre el precursor de plancha tratado.

El contraste aumenta con el aumento de la densidad óptica en el área expuesta y/o la disminución de 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 por el agente de impresión. En las áreas no expuestas se prefiere que la cantidad de colorante sea tan baja como sea posible y que la intensidad de color del agente de impresión sea tan baja como sea posible. La densidad óptica puede medirse como reflectancia mediante un densitómetro óptico, equipado con diversos filtros (por ejemplo cian, magenta y amarillo). La diferencia en la densidad óptica en el área expuesta y el área no expuesta tiene preferiblemente un valor de al menos 0,3, más preferiblemente de al menos 0,4, lo más preferible de al menos 0,5. No hay límite superior específico para el valor de contraste, pero típicamente el contraste no es mayor de 3,0 o incluso no mayor de 2,0. Para obtener un buen contraste visual para un observador humano, el tipo de color del colorante puede ser importante también. Los colores preferidos para el colorante son colores cian o azul, es decir, por color azul entendemos un color que aparece azul para el ojo humano.

#### La capa superior

El recubrimiento puede comprender una capa superior que funciona como una capa protectora de oxígeno, en lo sucesivo en este documento también denominado como "capa de revestimiento" o "revestimiento". Los aglutinantes preferidos que pueden usarse en la capa superior son polivinilalcohol y los polímeros descritos en el documento EP-A-3103498, presentado el 22/09/2003, y los documentos US 6.410.205 y EP 1 288 720, que incluyen las referencias citadas en estas patentes y solicitudes de patente. El aglutinante más preferido para la capa superior es polivinilalcohol. El polivinilalcohol tiene preferiblemente un grado de hidrólisis que varía entre el 74% en mol y el 99% en mol. El peso molecular medio del polivinilalcohol puede medirse por la viscosidad de una solución acuosa, 4% en peso, a 20°C como se define en la norma DIN 53 015 y este número de viscosidad varía preferiblemente entre 3 y 26, más preferiblemente entre 3 y 15, lo más preferible entre 3 y 10.

El espesor del recubrimiento de la capa superior está preferiblemente entre 0,25 y 1,75 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente entre 0,25 y 1,3 g/m<sup>2</sup>, lo más preferible entre 0,25 y 1,0 g/m<sup>2</sup>. En una realización más preferida de la presente invención, la capa superior tiene un espesor de recubrimiento entre 0,25 y 1,75 g/m<sup>2</sup> y comprende un polivinilalcohol que tiene un grado de hidrólisis que varía entre el 74% en mol y el 99% en mol y un valor de viscosidad

como se ha definido anteriormente que varía entre 3 y 26.

5 En una realización preferida, la composición y el espesor de la capa superior se optimizan para obtener una alta sensibilidad, una buena estabilidad diurna y una menor formación o nada de lodo durante el procesamiento. Para reducir el lodo, la capa superior comprende menos polivinilalcohol y se usa polivinilalcohol con un peso molecular menor, preferiblemente un valor de viscosidad menor de 26, más preferiblemente menor de 10 y un espesor tan bajo como sea posible pero mayor de 0,25 g/m<sup>2</sup>. Para mejorar la sensibilidad, se desea el buen protector de oxígeno, usando un polivinilalcohol con un alto grado de hidrólisis, preferiblemente del 88-98% y un mayor espesor de la capa superior. Para mejorar la estabilidad diurna, se desea una pequeña penetración de oxígeno mediante el uso de un protector de oxígeno con una propiedad de protección de oxígeno reducida, preferiblemente usando un espesor menor de la capa superior y con polivinilalcohol que tenga un valor más bajo de hidrólisis. Debido a un buen balance de estos elementos, se puede obtener una propiedad optimizada para el precursor.

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

#### Partículas separadoras

15 Todas las partículas separadoras conocidas de forma convencional tales como pigmentos orgánicos o inorgánicos pueden añadirse al recubrimiento. Esta adición puede reducir la adhesividad de la plancha. En una realización preferida de la presente invención, se añaden partículas de mica, partículas de goma o partículas de polímero a la capa fotopolimerizable y/o a la capa superior. Más preferiblemente, se añaden partículas de goma o partículas de mica a la capa superior. Lo más preferible, se añaden partículas de goma a la capa superior.

#### 20 Exposición

La etapa de exposición a modo de imagen se realiza fuera de la prensa en un montador de plancha, es decir, un aparato de exposición adecuado para exponer a modo de imagen el precursor mediante un láser tal como un diodo láser, que emite en torno a 830 nm, un láser NdYAG, que emite en torno a 1060 nm, un láser violeta, que emite en torno a 400 nm o un láser gas tal como el láser Ar, o por exposición UV digital modulada, por ejemplo, por medio de dispositivos de imagen digitales o por una exposición convencional en contacto con una máscara. En una realización preferida de la presente invención, el precursor se expone a modo de imagen mediante un láser que emite luz-IR o luz violeta.

#### Precaentamiento

30 Después de esta etapa de exposición a modo de imagen, el precursor se calienta opcionalmente en una unidad de precalentamiento para mejorar o acelerar la polimerización y/o reacción de reticulación. Esta etapa de precalentamiento se realiza a una temperatura de preferiblemente 80°C a 150°C y durante un tiempo de residencia de aproximadamente 5 segundos a 1 minuto. La unidad de precalentamiento está provista preferiblemente con elementos de calentamiento tales como lámparas IR, lámparas UV, aire caliente, un rodillo metálico calentado, etc.

#### Lavado

35 Después de la etapa de exposición o, cuando está presente una etapa de precalentamiento, después de la etapa de precalentamiento, el precursor puede lavarse en una estación de prelavado, por lo que al menos parte de la capa superior puede retirarse 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 corriente.

40 El término acuoso incluye agua o mezclas de agua con disolventes orgánicos miscibles en agua tales como alcoholes, por ejemplo, metanol, etanol, 2-propanol, butanol, alcohol iso-amílico, octanol, alcohol cetílico, etc.; glicoles, por ejemplo etilenglicol; glicerina; N-metil pirrolidona; metoxipropanol; y cetonas, por ejemplo 2-propanona y 2-butanona; etc. El disolvente orgánico miscible puede estar presente en estas mezclas de cómo mucho 50% en peso, preferiblemente menos del 20% en peso, más preferiblemente menor del 10% en peso, lo más preferible no están presentes disolventes orgánicos en la solución acuosa. La solución acuosa puede comprender adicionalmente un compuesto solubilizado o disperso en agua o una mezcla de agua y un disolvente miscible en agua. Dichos compuestos pueden seleccionarse entre los compuestos de la solución de goma como se ha descrito anteriormente. El líquido de lavado usado en esta etapa tiene preferiblemente una temperatura que varía entre 15°C y 85°C, más preferiblemente entre 18°C y 65°C, lo más preferible entre 20°C y 55°C.

50 La estación de prelavado puede comprender al menos una unidad de prelavado en la que el líquido de lavado se aplica al precursor mediante una técnica de pulverización, expulsión por chorro, inmersión o recubrimiento, incluyendo recubrimiento por rotación, recubrimiento por rodillo, recubrimiento por ranura o recubrimiento por grabado, o por fricción con una almohadilla impregnada o por vertido, ya sea manualmente o en un aparato automático. Se prefieren la técnica de pulverización, expulsión por chorro, inmersión o recubrimiento.

55 Un ejemplo de boquilla pulverizadora que puede usarse en la técnica de pulverización, es una boquilla pulverizadora asistida por aire del tipo SUJ1, disponible en el mercado de Spraying Systems Belgium, Bruselas. La

5 boquilla pulverizadora puede montarse a una distancia de 50 mm a 200 mm entre la boquilla y el sustrato receptor. El caudal de la solución pulverizada puede ajustarse a 7 ml/min. Durante el proceso de pulverización puede usarse una presión de aire en el intervalo de  $4,80 \times 10^5$  Pa en la cabeza pulverizadora. Esta capa puede secarse durante el proceso de pulverización y/o después del proceso de pulverización. Los ejemplos típicos de boquillas de expulsión por chorro que pueden usarse en la técnica de expulsión por chorro, son boquillas de expulsión por chorro de tinta y boquillas de expulsión por chorro con válvulas.

Al menos una de las unidades de prelavado puede estar provista con al menos un rodillo para ejercer fricción y/o cepillar el recubrimiento mientras se aplica el líquido de lavado al recubrimiento.

10 El líquido de lavado usado en la etapa de prelavado puede recogerse en un depósito y el líquido de lavado puede usarse varias veces. El líquido de lavado puede reabastecerse añadiendo agua fresca y/o solución acuosa fresca al depósito de la unidad de prelavado. Dicha agua fresca y la solución acuosa fresca son respectivamente agua y solución acuosa que no se han usado antes para el lavado de un precursor. De forma alternativa, el líquido de lavado puede usarse sólo una vez, es decir, sólo se aplica agua fresca o solución acuosa fresca al recubrimiento preferiblemente mediante una técnica de pulverización o expulsión por chorro. Preferiblemente, se usa agua corriente en esta forma alternativa.

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

20 En una realización preferida de la presente invención, la estación de prelavado comprende una primera y una segunda unidad de prelavado por lo que el precursor se lava en primer lugar en la primera unidad de prelavado y posteriormente se lava en la segunda unidad de prelavado. El precursor puede lavarse en primer lugar en la primera unidad de prelavado con líquido de lavado que se ha usado en la segunda unidad de prelavado y, posteriormente, se lava la segunda unidad de prelavado con agua fresca o solución acuosa fresca mediante la técnica de pulverización o expulsión por chorro preferiblemente. De forma alternativa, la primera y segunda unidades de prelavado tienen preferiblemente la configuración de un sistema de cascada, por lo que el líquido de lavado usado para lavar el precursor en la primera y segunda unidad de prelavado están presentes respectivamente en un primer y segundo depósito y por lo tanto el líquido de lavado del segundo depósito rebosa al primer depósito cuando se añade agua fresca o solución acuosa fresca en la segunda unidad de prelavado.

30 En otra realización de la presente invención, la estación de prelavado puede comprender una primera, una segunda y una tercera unidad de prelavado por lo que el precursor se lava en primer lugar en la primera unidad de prelavado, posteriormente en la segunda unidad de prelavado y finalmente en la tercera unidad de prelavado. El precursor puede lavarse en primer lugar en la primera unidad de prelavado con líquido de lavado que se ha usado en la segunda unidad de prelavado, posteriormente se lava en la segunda unidad de prelavado con líquido de lavado que se ha usado en la tercera unidad de prelavado y finalmente se lava en la tercera unidad de prelavado con agua fresca o solución acuosa fresca mediante la técnica de pulverización o expulsión por chorro preferiblemente. De forma alternativa, la primera, segunda y tercera unidades de prelavado tienen preferiblemente la configuración de un sistema de cascada, por lo que los líquidos de lavado usados para lavar el precursor en la primera, segunda y tercera unidad de prelavado están presentes respectivamente en un primer, un segundo y un tercer depósito y por lo tanto el líquido de lavado del tercer depósito rebosa al segundo depósito cuando se añade agua fresca o solución acuosa fresca en la tercera unidad de prelavado y el líquido de lavado del segundo depósito rebosa al primer depósito.

40 En otra realización de la presente invención, el líquido de lavado usado en cada una de las unidades de prelavado puede regenerarse también retirando el material insoluble presente en el líquido de lavado. La presencia de material insoluble en el líquido de lavado puede provocarse por diversas razones, por ejemplo mediante el lavado de un recubrimiento que contiene pigmento, por evaporación del disolvente o agua del líquido de lavado o por sedimentación, coagulación o floculación de componentes en el líquido de lavado. El material insoluble puede retirarse mediante diversas técnicas, tales como filtración, ultrafiltración, centrifugación o decantación. Un aparato adecuado para desechar una solución residual tal como el líquido de lavado de la presente invención se describe en el documento EP-A 747 773. El aparato puede conectarse al depósito de una unidad de prelavado para regenerar el líquido de lavado usado por circulación del líquido de lavado sobre un filtro o una membrana de filtro. El líquido de lavado puede circularse sobre el filtro o la membrana de filtro de forma continua, de forma periódica o durante el tiempo de lavado o la circulación se regula mediante la medida de la turbidez o transparencia (es decir, transmisión óptica) del líquido de lavado por lo que la circulación comienza cuando la turbidez excede un valor superior y se detiene cuando se alcanza un valor inferior. El valor de turbidez superior e inferior pueden escogerse respecto al grado deseado de purificación, generalmente la transmisión óptica del líquido de lavado no es menor del 50% de su valor en el comienzo, preferiblemente no menor del 80%, más preferiblemente no menor del 95%.

55 En la presente invención, al menos parte de la capa superior, cuando está presente, puede retirarse en la etapa de lavado, se retira preferiblemente más del 50% de la capa superior, más preferiblemente más del 80%, lo más preferible más del 95%. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la capa fotopolimerizable no se extrae o solubiliza sustancialmente en la etapa de lavado por lo que el líquido de lavado usado en la etapa de lavado no contiene componentes de la capa fotopolimerizable en una concentración menor del 2% en peso de, más preferiblemente menor del 1% en peso de estos ingredientes de la capa fotopolimerizable, lo más preferible menor del

0,5% en peso. Los componentes de la capa fotopolimerizable que se omiten preferiblemente tanto como sea posible en el líquido de lavado son monómeros, monómeros funcionales, iniciadores, inhibidores y/o sensibilizadores polimerizables.

#### Procesamiento de goma

5 El precursor se revela en una estación de engomado aplicando una solución de goma al recubrimiento del precursor, retirando de este modo 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 la goma se aplica al precursor mediante una técnica de pulverización, expulsión por chorro, inmersión o recubrimiento o por fricción con una almohadilla impregnada o por vertido, ya sea manualmente o en un aparato automático.

10 Un ejemplo de boquilla pulverizadora que puede usarse en la técnica de pulverización, es una boquilla pulverizadora asistida por aire del tipo SUJ1, disponible en el mercado de Spraying Systems Belgium, Bruselas. La boquilla pulverizadora puede montarse a una distancia de 50 mm a 200 mm entre la boquilla y el sustrato receptor. El caudal de la solución de pulverización puede ajustarse a 7 ml/min. Durante el proceso de pulverización puede usarse una presión de aire en el intervalo de  $4,80 \times 10^5$  Pa en la cabeza pulverizadora. Esta capa puede secarse durante el proceso de pulverización y/o después del proceso de pulverización. Los ejemplos típicos de boquillas de expulsión por chorro que pueden usarse en la técnica de expulsión por chorro, son boquillas de expulsión por chorro de tinta y boquillas de expulsión por chorro con válvulas.

15 Al menos una de dichas unidades de engomado puede estar provista con al menos un rodillo para ejercer fricción y/o cepillar el recubrimiento mientras se aplica la goma al recubrimiento. La goma usada en la etapa de revelado puede recogerse en un depósito y la goma puede usarse varias veces. La goma puede reabastecerse añadiendo una solución de reabastecimiento al depósito de la unidad de engomado. De forma alternativa, la solución de goma puede usarse sólo una vez, es decir, sólo se aplica una solución de goma de partida al recubrimiento mediante una técnica de pulverización o expulsión por chorro preferiblemente.

20 Dicha solución de reabastecimiento es una solución que puede seleccionarse entre una solución de goma de partida, una solución de goma concentrada, una solución de goma diluida, una solución de un tensioactivo no iónico, agua, una solución de un tampón que tiene un pH que varía entre 4 y 7 o una goma secada en horno. Una solución de goma concentrada o diluida es una solución que comprende una concentración mayor o menor respectivamente de aditivos de goma como se ha definido anteriormente. Puede añadirse una solución de goma concentrada como solución de reabastecimiento cuando la concentración de los productos activos está en un nivel deseado en la solución de goma. Puede usarse una solución de goma diluida o agua cuando la concentración de productos activos está por encima del nivel deseado en la solución de goma o cuando se aumenta la viscosidad de la solución de goma o cuando el volumen de la solución de goma está por debajo del nivel deseado, por ejemplo debido a la evaporación del disolvente o del agua. Una solución de un tensioactivo no iónico o una solución de un tampón pueden añadirse cuando la solución de goma necesita una concentración mayor de un tensioactivo o cuando el pH de la solución de goma necesita controlarse a un valor deseado de pH en un intervalo de dos valores de pH, preferiblemente entre 3 y 9, más preferiblemente entre 3 y 8, lo más preferible entre 4 y 7.

25 La adición de la solución de reabastecimiento, es decir, el tipo y la cantidad de solución de reabastecimiento, puede regularse mediante la medida de al menos uno de los siguientes parámetros, tales como el número y superficie del precursor de plancha revelado, el período de tiempo de revelado, el volumen en cada unidad de engomado (nivel mínimo y máximo), la viscosidad (o aumento de viscosidad) de la solución de goma, el pH (o cambio de pH) de la solución de goma, la densidad (o aumento de densidad) de la solución de goma y la conductividad (o aumento de la conductividad) de la solución de goma, o una combinación de al menos dos de ellos. La densidad (o aumento de densidad) de la solución de goma puede medirse con un densitómetro PAAR.

30 La solución de goma usada en esta etapa tiene preferiblemente una temperatura que varía entre 15°C y 85°C, más preferiblemente entre 18°C y 65°C, lo más preferible entre 20°C y 55°C.

35 En una realización preferida de la presente invención, la estación de engomado comprende una primera y segunda unidad de engomado por lo que el precursor se revela 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 se ha usado en la segunda unidad de engomado y, posteriormente, revelarse en la segunda unidad de engomado con la solución de goma de partida mediante una técnica de pulverización o expulsión por chorro preferiblemente. En una forma alternativa, la primera y segunda unidad de engomado tienen preferiblemente la configuración de un sistema de cascada, por lo que la solución de goma usada para revelar el precursor en la primera y segunda unidad de engomado estarán presentes respectivamente en un primer y segundo depósito y por lo tanto la solución de goma del segundo depósito rebosa al primer depósito cuando la solución de reabastecimiento se añade en la segunda unidad de engomado. Opcionalmente, también puede añadirse a al primer unidad de engomado una solución de reabastecimiento y esta solución de reabastecimiento puede ser una solución de reabastecimiento igual o diferente que la añadida a la segunda unidad de engomado, por ejemplo, una solución de goma diluida, una solución de un tensioactivo no iónico o agua pueden añadirse como reabastecedor a la primera unidad de engomado.

En otra realización de la presente invención, la estación de engomado comprende una primera, una segunda y una tercera unidad de engomado por lo que el precursor se revela en primer lugar en la primera unidad de engomado, posteriormente en la segunda unidad de engomado y finalmente en la tercera unidad de engomado. El precursor puede revelarse en primer lugar en la primera unidad de engomado con una solución de goma que se ha usado en la segunda unidad de engomado, posteriormente revelarse en la segunda unidad de engomado con la solución de goma que se ha usado en la tercera unidad de engomado y finalmente revelarse en la tercera unidad de engomado con la solución de goma de partida mediante una técnica de pulverización o expulsión por chorro preferiblemente. De forma alternativa, la primera, segunda y tercera unidad de engomado tienen preferiblemente la configuración de un sistema de cascada, por lo que la solución de goma usada para revelar el precursor en la primera, segunda y tercera unidad de engomado están presentes respectivamente en un primer, un segundo y un tercer depósito y por lo tanto la solución de goma del tercer depósito rebosa al segundo depósito cuando la solución de reabastecimiento se añade en la tercera unidad de engomado y por lo tanto la solución de goma del segundo depósito rebosa al primer depósito. Opcionalmente, también puede añadirse a la segunda y/o primera unidad o unidades de engomado una solución de reabastecimiento y esta solución de reabastecimiento puede ser una solución de reabastecimiento igual o distinta que la añadida a la tercera unidad de engomado, por ejemplo una solución de goma diluida, una solución de un tensioactivo no iónico o agua pueden añadirse como reabastecedores a la segunda o primera unidad de engomado. En otra opción, pueden añadirse también dos soluciones de reabastecimiento diferentes a una unidad de engomado, por ejemplo una solución de goma de partida y agua.

En otra realización de la presente invención, la solución de goma usada en cada una de las unidades de engomado puede regenerarse también mediante la retirada del material insoluble presente en la solución de goma. La presencia de material insoluble en la solución de goma puede estar provocada por diversas razones, por ejemplo, por la retirada de un pigmento que contiene revestimiento, por la evaporación del disolvente o el agua del líquido de lavado, o por sedimentación, coagulación o floculación de componentes en la solución de goma. El material insoluble puede retirarse por diversas técnicas tales como filtración, ultrafiltración, centrifugación o decantación. Un aparato adecuado para desechar una solución de desecho tal como la solución de goma de la presente invención se describe en el documento EP-A 747 773. Los aparatos pueden conectarse al depósito de una unidad de engomado para regenerar la solución de goma usada mediante la circulación de la solución sobre un filtro o filtro de membrana. La solución de goma puede circularse sobre el filtro o filtro de membrana continuamente, periódicamente o durante el tiempo de tratamiento, o se regula la circulación mediante la medida de la turbidez o transparencia (es decir la transmisión óptica) de la solución de goma por lo que la circulación comienza cuando la turbidez excede un valor superior y se detiene cuando se alcanza un valor inferior. El valor superior e inferior de turbidez puede elegirse en relación al grado deseado de purificación, generalmente la transmisión óptica de la solución de goma no es menor del 50% de este valor al comienzo, preferiblemente no menor del 80%, más preferiblemente no menor del 95%.

La formación de material insoluble da como resultado una solución de goma turbia durante el procesamiento y/o la formación de lodo durante el procesamiento pueden retrasarse o incluso evitarse mediante la adición de tensioactivos a la solución de procesamiento y/o la solución de reabastecimiento.

#### Secado

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la plancha puede secarse después de la etapa de procesamiento de goma en una unidad de secado. En una realización preferida la plancha se seca calentando la plancha en la unidad de secado que puede contener al menos un elemento de calentamiento seleccionado entre una lámpara-IR, una lámpara-UV, un rodillo metálico calentado o aire caliente. En una realización preferida de la presente invención, la plancha se seca con aire caliente en la sección de secado de una máquina de revelado clásico.

#### Secado en horno

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la plancha puede calentarse en una unidad de secado en horno, opcionalmente después de secar la plancha. En una realización preferida de la presente invención, cuando la plancha se calienta en una unidad de secado en horno, el precursor se revela usando una goma secada en horno y la solución de goma se reabastece preferiblemente añadiendo una goma secada en horno de reabastecimiento. Dicha goma secada en horno de reabastecimiento es una solución que puede seleccionarse entre una goma secada en horno de partida, es decir, una solución que tiene la misma composición que la goma secada en horno usada al inicio del revelado, una goma secada en horno concentrada o una goma secada en horno diluida, es decir, una solución que tiene una mayor o menor concentración respectivamente de aditivos que la goma secada en horno de partida y agua.

La unidad de secado en horno puede contener al menos un elemento de calentamiento seleccionado entre una lámpara-IR, una lámpara-UV, un rodillo metálico calentado o aire caliente. La plancha se calienta preferiblemente en la unidad de secado en horno a una temperatura por encima de 150°C y menor que la temperatura de descomposición del recubrimiento, más preferiblemente entre 200°C y 295°C, lo más preferible entre 250°C y 290°C. Se usa normalmente un tiempo de calentamiento mayor cuando se usa una temperatura de calentamiento menor y se usa un tiempo de calentamiento más corto cuando se usa una temperatura de calentamiento mayor. La plancha se calienta preferiblemente durante un período de tiempo menor de 10 minutos, más preferiblemente menor de 5 minutos, lo más preferible menor de 2 minutos.

En una realización preferida de la presente invención, la plancha se calienta por el método como se describe en el documento EP-A 1 506 854.

En otra realización preferida de la presente invención, la plancha se calienta por el método como se describe en el documento WO 2005/015318.

5 En otra realización de la presente invención, la etapa de secado y la etapa de calentamiento pueden combinarse en una única etapa en la que la plancha, después de la etapa de revelado de la goma, se seca y se calienta en un estación de secado-horneado integrado.

10 En otra realización de la presente invención, la longitud del recorrido de impresión de un plancha de impresión litográfica como se ha descrito anteriormente puede verse influenciada por el tratamiento post-anódico del soporte anodizado A1 como se ha descrito anteriormente. Los inventores han descubierto que la longitud del recorrido de impresión de la plancha puede ser mayor cuando el soporte anodizado A1 no se trató de forma post-anódica con un compuesto hidrófilo orgánico tal como ácido polivinilfosfónico. Por ejemplo, se observó una longitud del recorrido de impresión para una plancha de impresión litográfica en la que el soporte de Al anodizado no se trató de forma post-anódica con ácido polivinilfosfónico (250000 impresiones) comparado con una plancha que tiene el mismo recubrimiento pero en la que el soporte de Al anodizado se trató de forma post-anódica con ácido polivinilfosfónico (150000 impresiones). En este método para preparar el soporte de Al hidrófilo, una etapa de aclarado simple con agua seguido del secado se usó en lugar del tratamiento post-anódico con ácido polivinilfosfónico.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

20 Preparación del soporte de aluminio S-1:

Un papel de aluminio de 0,3 mm de espesor se desengrasó pulverizando con una solución acuosa que contenía 26 g/l de NaOH a 65°C durante 2 segundos y se aclaró con agua desmineralizada durante 1,5 segundos. Después, el papel de aluminio se granuló electroquímicamente durante 10 segundos usando 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/dm<sup>2</sup>. Después, el papel de aluminio se decapa por ataque al agua fuerte con una solución acuosa que contenía 5,5 g/l de NaOH a 36°C durante 2 segundos y se aclaró con agua desmineralizada durante 2 segundos. Posteriormente, el papel de aluminio se sometió a una 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/dm<sup>2</sup>, después se lavó con agua desmineralizada durante 11 segundos y se post-trató durante 3 segundos pulverizando una solución que contenía 2,2 g/l de ácido polivinilfosfónico a 70°C, se aclaró con agua desmineralizada durante 1 segundo y se secó a 120°C durante 5 segundos.

El soporte obtenido de esta manera se caracterizó por una rugosidad superficial Ra de 0,35-0,4 µm, medido con el interferómetro NT1100 y tuvo un peso anódico de 3,0 g/m<sup>2</sup>.

Preparación de las capas fotosensibles P-1 a P-3:

35 Las composiciones de recubrimiento para las capas fotosensibles P-1 a P-3 se prepararon mezclando los ingredientes como se especifica en la Tabla 1. Las soluciones resultantes se recubrieron con un espesor húmedo de 20 µm con un recubridor de barra sobre el soporte S-1. Después del recubrimiento, la plancha se secó durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación. El recubrimiento tiene un espesor de recubrimiento seco de 1,5 g/m<sup>2</sup>.

Tabla 1: Composiciones de las soluciones de la capa fotosensible.

Ingredientes (en g)	P-1	P-2	P-3
Edaplan (1)	0,85	0,85	0,85
MEK (2)	257	166,97	166,97
Fluosens (3)	3,66	3,66	3,66
Dowanol PM (4)	503	503	503
MEK (1)		90,03	90,04
Carboset 526 (5)	19,76	15,44	15,17
DMAE-MA (6)		4,32	

DMAP-Mam (7)			4,60
FST426R (8)	12,05	12,07	12,07
Mono Z1620 (9)	127,50	127,50	127,50
Azul de heliogeno (10)	69,96	69,96	69,96
Hostanox 03 (11)	0,43	0,43	0,43
HABI (12)	5,53	5,53	5,53
MBT (13)	0,26	0,26	0,26

(1) Edaplan LA 411® (10% en peso en Dawanol PM®, marca comercial de Dow Chemical Company)

(2) 2-butanona

(3) 1,4-di[3,5-dimetoxi, 4-isobutoxi-estiril]benceno

(4) Propilenglicol-monometiléter de Dow Chemical Company

(5) Carboaset 526 de Goodrich, resina acrílica con un valor ácido de 100 mg de KOH/g

(6) N,N dimetilaminoetilmetacrilato

(7) N,N dimetilaminopropilmetacrilamida

(8) Una solución que contiene un 88,2% en peso de un producto de reacción a partir de 1 mol de 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato y 2 moles de hidroxietilmetacrilato (viscosidad 3,30 mm<sup>2</sup>/s a 25°C).

(9) Mono 21620, una solución en 2-butanona que contiene un 30,1% en peso de un producto de reacción a partir de 1 mol de hexametilendiisocianato, 1 mol de 2-hidroxietilmetacrilato y 0,5 mol de 2-(2-hidroxietil-piperidina (viscosidad a 25°C) 1,7 mm<sup>2</sup>/s

(10) Dispersión de Azul de heliogeno D 7490 (9,9% en peso, viscosidad 7,0 mm<sup>2</sup>/s a 25°C), nombre comercial de BASF AG, como se define en el documento EP 1 072 956.

(11) Hostanox 03, un antioxidante fenólico de Clariant

(12) Habi, 2-(2 clorofenil-4,5-difenil biimidazol

(13) MBT, 2-mercatobenzotiazol

Preparación de la capa de revestimiento OC-1:

Sobre la parte superior de las capas fotosensibles P-1 a P-3 una solución en agua con la composición como se define en la tabla 2 se recubrió y se secó a 110°C durante 2 minutos. El revestimiento protector OC-1 formado de este modo tiene un espesor en seco de 1,75 g/m<sup>2</sup>.

5

Tabla 2: Composición de la solución de revestimiento

COMPONENTE	OC-1
polivinilalcohol parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis 88%, viscosidad 4 mPa·s en una solución al 4% en peso a 20°C) (g)	17,04
polivinilalcohol parcialmente hidrolizado (un grado de hidrólisis un 88%, viscosidad 8mPa·s en una solución al 4% en peso a 20°C) (g)	7,43
polivinilalcohol completamente hidrolizado (grado de hidrólisis 98%, viscosidad 6mPa·s en una solución al 4% en peso a 20°C) (g)	14,87
Acticide LA1206 (1) (g)	0,08
Lupasol P (2) (g)	0,40
Lutensol A8 (90%) (3) (g)	0,42

Agua (g)	960
(1) Acticide LA1206 es un biocida, disponible en el mercado de Thor	
(2) Lupasol P es una solución al 50% en peso en agua de una imina de polietileno, disponible en el mercado de BASF	
(3) Lutensol A8 (90% en peso) es un agente activo superficial, disponible en el mercado de BASF	

Preparación de la plancha de impresión

5 Después del secado de la capa de revestimiento, los precursores se expusieron en un montador de plancha violeta Advantage DL3850 a través de un UGRA Step Wedge (constante de inclinación de 0,15) a 300mJ/cm<sup>2</sup>. La sensibilidad se define mediante la energía necesaria para obtener una densidad óptica >97% de la densidad óptica máxima que puede obtenerse sobre esta plancha después del precalentamiento y el procesamiento de la goma. La densidad óptica se mide con un Gretag Densitometer.

10 Después de la exposición a modo de imagen, los precursores se precalentaron transportando el precursor a través de la unidad de precalentamiento de un VSP-85 a una velocidad de 1,2 m/min. La temperatura, medida sobre el lado posterior del precursor de plancha fue de 110°C.

Después de precalentar los precursores se revelaron en una unidad de engomado que comprende un rodillo de cepillo usando una solución goma-2.

Goma-2 es una solución preparada como se indica a continuación:

- A 700 g de agua desmineralizada
- 15 77,3 ml de Dowfax 3B2 (disponible en el mercado de Dow Chemical)
- 32,6 g de citrato trisódico dihidrato,
- se añadieron 9,8 g de ácido cítrico con agitación y se añadió adicionalmente agua desmineralizada hasta obtener 1000 g.
- 20 A continuación, a 5000 g de esta solución, se añadieron 95 g de fosfato trisódico. Esta solución se llevo hasta un pH=7 con una solución al 10% en peso de fosfato trisódico.

Después del procesamiento de la goma, las planchas se montaron en una plancha de impresión Heidelberg GTO52 y se inicio un trabajo de impresión usando tinta K+E Novavit 800 Skinnex (marca comercial de BASF Drucksysteme GMBH) y Rotamatic como líquido fuente.

25 Para los precursores de plancha con las capas fotosensibles P-2 y P-3, que comprenden una capa fotosensible de compuesto de nitrógeno básico, se obtiene una alta sensibilidad de 23 μJ/cm<sup>2</sup> y estas planchas muestran una limpieza completa después del procesamiento de la goma y se obtienen impresiones de alta calidad sin que se obtenga viraje en la prensa. La limpieza es una retirada completa del recubrimiento del soporte en las áreas no expuestas. Para el precursor de plancha con la capa fotosensible P-1, es decir, el precursor en el que no se añadió compuesto de nitrógeno básico a la capa fotosensible, no se obtuvo una limpieza completa después del procesamiento de la goma.

Ejemplo 2

30 Preparación de las capas fotosensibles P-4 a P-12:

35 Los aglutinantes usados en la capa fotosensible P-4 a P-12 se resumen en la Tabla 3. Las composiciones de recubrimiento para las capas fotosensibles P-4 a P-12 se prepararon mezclando los ingredientes como se especifica en las Tablas 4 y 5. Las soluciones resultantes se recubrieron a un espesor de 20 μm con un recubridor de barra sobre el soporte S-1. Después del recubrimiento, la plancha se secó durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación. El recubrimiento tiene un espesor de recubrimiento seco de 1,5 g/m<sup>2</sup>.

Tabla 3: Los diferentes aglutinantes

Aglutinante	Polímero		
	Nombre comercial	Fuente	Clase Química
Aglutinante-1	Koma 30	Clariant	Esterificación de poli[vinil butiral-C-VOH-C-

			VAC] con anhídrido del ácido trimelítico
Aglutinante-2	Koma 30	Clariant	Esterificación de de poli[vinil butiral-C-VOH-C-VAC] con anhídrido del ácido trimelítico
Aglutinante-3	Gantrez ES 435	ISP	Ester butílico de poli[metil vinil eter-C-ácido maleico]
Aglutinante-4	Luviset CAN	BASF	terpolímero (vinilacetato; ácido crotonico, vinil neodecanoato)
Aglutinante-5	Utrahold Strng	BASF	terpolímero (N- <i>terc</i> -butilacrilamida; etilacrilato; ácido acrílico)
Aglutinante-6	Koma 30	Clariant	Esterificación de poli[vinil butiral-C-VOH-C-VAC] con anhídrido del ácido trimelítico
Aglutinante-7	PVCB		Poli[vinilalcohol-C-vinil 2-carboxibenzoato]
Aglutinante-8	Amphomer	National Starch	copolímero (octilacrilamida/acrilato e/butilaminoetilmetacrilato) con función carboxilato
Aglutinante-9	Luviset CAP	BASF	terpolímero (vinilacetato; ácido crotonico; propionato de vinilo)

Tabla 4: Composiciones de las capas fotosensibles P-4 a P-8

Ingredientes en (g)	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8
Edaplan (1)	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
MEK (2)	166,97	166,97	166,97	257,00	257,00
Fluosens (3)	3,66	3,66	3,66	3,66	3,66
Dowanol PM (4)	503	503	503	423,94	423,94
MEK (1)	0,95	2,63	78,64		
Dowanol PM (4)				79,05	79,05
KOMA 30 (14,5% en peso)	104,18	102,23			
Gantrez ES 435 (50% en peso)			22,77		
Luviset CAN				16,48	
Utrahold Strong					16,00
PVCB					
Amphomer					
Luviset CAP					
DMAE-MA (5)	4,66		8,37		
DMAE-Mam (6)		4,94		3,28	3,76
DMA-EtOH (7)					
FST 426R (8)	12,05	12,07	12,07	12,07	12,07
Mono Z1620 (9)	127,50	127,50	127,50	127,50	127,50
Azul de heliogeno (10)	69,96	69,96	69,96	69,96	69,96

Ingredientes en (g)	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8
Hostanox 03 (11)	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
HABI (12)	5,53	5,53	5,53	5,53	5,53
MBT (13)	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26

Tabla 5: Composiciones de las capas fotosensibles P-9 a P-12

Ingredientes en (g)	P-9	P-10	P-11	P-12
Edaplan (1)	0,85	0,85	0,85	0,85
MEK (2)	166,97	257,00	257,00	257,00
Fluosens (3)	3,66	3,66	3,66	3,66
Dowanol PM (4)	503	423,94	423,94	423,94
MEK (1)				
Dowanol PM (4)		79,05	79,05	79,05
KOMA 30 (14,5% en peso)	116,02			
Gantrez ES 435 (50% en peso)				
Luviset CAN				
Ultrahold Strong				
PVCB		11,5		
Amphomer			14,66	
Luviset CAP				16,47
DMAE-MA (5)				
DMAE-Mam (6)		8,26	5,11	3,29
DMA-EtOH (7)	2,94			
FST 426R (8)	12,07	12,07	12,07	12,07
Mono Z1620 (9)	127,50	127,50	127,50	127,50
Azul de heliogeno (10)	69,96	69,96	69,96	69,96
Hostanox 03 (11)	0,43	0,43	0,43	0,43
HABI (12)	5,53	5,53	5,53	5,53
MBT (13)	0,26	0,26	0,26	0,26
<p>(1) Edaplan LA 411® (10% en peso en Dowanol PM®, marca comercial de Dow Chemical Company)</p> <p>(2) 2-butanona</p> <p>(3) 1,4-di(3,5-dimetoxi,4-isobutoxi-estiril)benceno</p> <p>(4) 2 Propilenglicol-monometiléter de Dow Chemical Company</p> <p>(5) N,N dimetilaminoetilmetacrilato</p> <p>(6) N,N dimetilaminopropilmetacrilamida</p>				

Ingredientes en (g)	P-9	P-10	P-11	P-12
<p>(7) N,N dimetilaminoetanol</p> <p>(8) Una solución que contiene un 88,2% en peso de un producto de reacción a partir de 1 mol de 2,2,4-trimetil-hexametilendiisocianato y 2 moles de hidroxietilmetacrilato (viscosidad 3,30mm<sup>2</sup>/s a 25°C).</p> <p>(9) Mono Z1620, una solución en 2-butanona que contiene un 30,1% en peso de un producto de reacción a partir de 1 mol de hexametildiisocianato, 1 mol de 2-hidroxietilmetacrilato y 0,5 mol de 2-(2-hidroxietil-piperidina (viscosidad a 25°C) 1,7mm<sup>2</sup>/s</p> <p>(10) Dispersión de Azul de Heliogeno D 7490 (9,9% en peso, viscosidad 7,0mm<sup>2</sup>/s a 25°C), nombre comercial de BASF AG, como se define en el documento EP1 072 956.</p> <p>(11) Hostanox 03, un antioxidante fenólico de Clariant.</p> <p>(12) Habi, 2-(2-clorofenil)-4,5-difenil biimidazol</p> <p>(13) MBT, 2-mercatobenzotiazol</p>				

Preparación de la plancha de impresión

5 Después del recubrimiento y el secado de la capa de recubrimiento como se ha descrito en el Ejemplo 1, los precursores se expusieron, se precalentaron, se procesaron con goma y se imprimieron como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los precursores con las capas fotosensibles P-4, P-5, P-7 y P-8 se procesan con Goma-1, los precursores con las capas fotosensibles P-6 y P-9 a P-12 se procesan con Goma-2.

Goma-1 es una solución preparada como se indica a continuación:

A 750g de agua desmineralizada

10 100 ml de Dowfax 3B2 (disponible en el mercado de Dow Chemical) 31,25g de sal disódica de ácido 1,3-benceno disulfónico (disponible en Riedel de Haan).

31,25 ml de Versa TL77 (un ácido sulfónico de poliestireno disponible en Alco Chemical)

10,4 g de citrato trisódico dihidrato,

2 ml de Acticide LA1206 (un biocida de Thor),

15 se añadieron 2,08 g de Polyox WSRN-750 (disponible en Union Carbide) con agitación y se añadió adicionalmente agua desmineralizada hasta obtener 1000 g.

el pH está entre 7,2 y 7,8

Para todos estos precursores de plancha se obtiene una alta sensibilidad que varía de 17 a 30  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  (Tabla 6) y estas planchas muestran una limpieza completa después del procesamiento de la goma y se obtienen impresiones de alta calidad sin viraje en la prensa.

Tabla 6: Sensibilidad del precursor con las capas fotosensibles P-4 a P-12

	Precursor con capa fotosensible								
	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12
Sensibilidad ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	23	26	23	23	30	18	17	19	18

Ejemplo 3

Preparación de las capas fotosensibles P-13 a P-16:

5 El aglutinante usado en la capa fotosensible P-13 a P-16 es el Aglutinante 1 (véase la Tabla 3). La composición de recubrimiento para las capas fotosensibles P-13 a P-16 se prepararon mezclando los ingredientes como se especifica en la Tabla 7 y la solución resultante se recubrió a diferentes pesos de recubrimiento seco con un recubridor de barra sobre el soporte S-1. Después del recubrimiento, la plancha se secó durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación.

Tabla 7: Composiciones de las capas fotosensibles P-13 a P-16

Ingredientes (en g)	P-13 a P-16
Edaplan (1)	0,85
MEK (2)	116,97
Fluosens (3)	3,66
Dowanol PM (4)	502,99
MEK (2)	2,63
Koma 30 (5)	102,22
DMAP-Mam (6)	4,94
FST426R (7)	12,07
Mono Z1620 (8)	127,50
Azul de heliogeno (9)	69,96
Hostanox 03 (10)	0,43
HABI (11)	5,53
MBT (12)	0,26
(1) a (12): véanse las Tablas anteriores	

10

Preparación de la plancha de impresión

Después del recubrimiento y secado de la capa de revestimiento como se ha descrito en el Ejemplo 1, los precursores se expusieron, se precalentaron, se procesaron con goma y se imprimieron como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los precursores se procesaron con Goma-1.

15

Para todos estos precursores de plancha con espesor de recubrimiento seco que varía de 0,75 a 1,5g/cm<sup>2</sup>, se obtiene una sensibilidad alta que varía de 20 a 26  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  (Tabla 8) y estas planchas muestran una limpieza completa después del procesamiento de la goma y se obtienen impresiones de alta calidad sin viraje en la prensa.

Tabla 8: Sensibilidad del precursor con las capas fotosensibles P-13 a P-16

	Precursor con capa fotosensible			
	P-13	P-14	P-15	P-16
Peso del recubrimiento seco (g/cm <sup>2</sup> )	1,5	1,25	1,0	0,75
Sensibilidad (μJ/cm <sup>2</sup> )	26	20	22	20

## Ejemplo 4

Preparación de las capas fotosensibles P-17 a P-20:

- 5 El aglutinante usado en la capa fotosensible P-17 a P-20 es el Aglutinante 1 (véase la Tabla 3). Las composiciones de recubrimiento para las capas fotosensibles P-17 a P-20 se prepararon mezclando los ingredientes como se especifica en la Tabla 9 y las soluciones resultantes se recubrieron con un agitador de barra sobre el soporte S-1. Después del recubrimiento, la plancha se secó durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación. El peso del recubrimiento seco para todas estas capas es de 1,5 g/m<sup>2</sup>.

10

Tabla 9: Composición de las capas fotosensibles P-17 a P-20

Ingredientes	P-17	P-18	P-19	P-20
Edaplan (1)	0,85	0,85	0,85	0,85
MEK (2)	127,6	137,42	145,93	153,37
Fluosens (3)	3,66	3,66	3,66	3,66
Dowanol PM (4)	503	503	503	503
KOMA 30 (5)	159,45	148,05	138,17	129,52
DMAP-MAm (6)	1,83	3,43	4,81	6,01
FST426R (7)	11,02	11,02	11,02	11,02
Mono Z1620 (8)	116,41	127,50	127,50	127,50
Azul de heliogeno (9)	69,96	69,96	69,96	69,96
Hostanox 03 (10)	0,43	0,43	0,43	0,43
HABI (11)	5,53	5,53	5,53	5,53
MBT (12)	0,26	0,26	0,26	0,26
(1) a (12): véanse las tablas anteriores				

## Preparación de la plancha de impresión

- 15 Después del recubrimiento y el secado de la capa de revestimiento como se ha descrito en el Ejemplo 1, los precursores se expusieron, se precalentaron, se procesaron con goma y se imprimieron como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los precursores se procesaron con Goma-1.

Para todos estos precursores de plancha con variación en el grado de formación de sal del 25% al 100%, se obtiene una alta sensibilidad que varía de 21 a 23 μJ/cm<sup>2</sup> (Tabla 10) y estas planchas muestran una limpieza completa después del procesamiento de la goma y se obtienen impresiones de alta calidad sin viraje en la prensa.

Tabla 10: Sensibilidad del precursor con las capas fotosensibles P-17 a P-20

	Precursor con capa fotosensible			
	P-17	P-18	P-19	P-20
Grado de formación de sal (% en mol)	25%	50%	75%	100%
Sensibilidad ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	26	20	22	20

## REIVINDICACIONES

1. Un método de elaboración de 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 que está provisto de una capa hidrófila,
- 5 (ii) un recubrimiento sobre dicho soporte, que comprende una capa fotopolimerizable y, opcionalmente, una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte,
- en el que dicha capa fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable y un iniciador de la polimerización,
- b) exponer a modo de imagen dicho recubrimiento mediante un láser en un montador de plancha,
- 10 c) opcionalmente, calentar el precursor en una unidad de precalentamiento,
- d) revelar el precursor tratando el recubrimiento del precursor con una solución de goma, retirando de este modo las áreas no expuestas de la capa fotopolimerizable del soporte,
- en el que dicha capa fotopolimerizable comprende adicionalmente un polímero que contiene un grupo ácido y un compuesto que contiene nitrógeno básico capaz de neutralizar dicho grupo ácido, o
- 15 en el que dicha capa fotopolimerizable comprende adicionalmente un polímero que contiene un grupo ácido que se neutraliza mediante un compuesto que contiene nitrógeno básico.
2. Un método de elaboración de 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 que está provisto de una capa hidrófila,
- 20 (ii) un recubrimiento sobre dicho soporte, que comprende una capa fotopolimerizable y, opcionalmente, una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte,
- en el que dicha capa fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable y un iniciador de la polimerización,
- b) exponer a modo de imagen dicho recubrimiento mediante un láser en un montador de plancha,
- 25 c) opcionalmente, calentar el precursor en una unidad de precalentamiento,
- d) revelar y engomar el precursor en una única etapa que consiste básicamente en tratar el recubrimiento del precursor con una solución de goma, retirando de este modo las áreas no expuestas del recubrimiento del soporte,
- 30 en el que dicha capa fotopolimerizable comprende adicionalmente un polímero que contiene un grupo ácido y un compuesto que contiene nitrógeno básico capaz de neutralizar dicho grupo ácido, o
- en el que dicha capa fotopolimerizable comprende adicionalmente un polímero que contiene un grupo ácido que se neutraliza mediante un compuesto que contiene nitrógeno básico.
3. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicha solución de goma comprende un compuesto protector de la superficie que permanece sobre la plancha después de la etapa (d) como una capa que comprende de 0,005 a 20g/m<sup>2</sup> de dicho compuesto protector de la superficie.
- 35
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho compuesto protector de la superficie es un polímero hidrófilo de formación de película o un tensioactivo.
5. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la etapa (d) se realiza fuera de la prensa en una unidad de engomado que se acopla mecánicamente al montador de plancha y/o la unidad de precalentamiento mediante un medio de transporte en el que el precursor se protege de la luz ambiental.
- 40
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicha unidad de engomado está provista de al menos un rodillo para la fricción y/o el cepillado del recubrimiento durante el revelado.
7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho compuesto que contiene nitrógeno básico tiene un grupo amino, un grupo amidina o un grupo guanidina.
- 45
8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho grupo amino es un grupo amino terciario.

9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicación anteriores, en el que dicho compuesto que contiene nitrógeno básico comprende adicionalmente un grupo que tiene un enlace etilénicamente insaturado.
10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicho grupo que tiene un enlace etilénicamente insaturado es un grupo vinilo o un grupo (met)acrilato.
- 5 11. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho compuesto que contiene nitrógeno básico es un compuesto seleccionado entre la lista que consiste en
- N,N-dimetil amino etil (met)acrilato,
- N,N-dimetil amino propil (met)acrilato,
- N,N-dietil amino propil (met)acrilato,
- 10 N,N-dietil amino etil (met)acrilato,
- N,N-dietil amino propil (met)acrilamida,
- carbamato de N,N-dimetil amino etil-N'-(met)acrilolo, N,N-dietil amino-etoxietil (met)acrilato, *t*-butil amino etil (met)acrilato,
- N,N-dietil amino etanol,
- 15 N,N-dimetil anilina,
- N,N-dimetil amino etoxi etanol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol,
- trietanol amina,
- 2-N-morforino etanol, y
- 2-piperidino etanol.
- 20 12. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción de la cantidad de compuesto que contiene nitrógeno básico respecto a la cantidad de grupos ácidos presentes en el polímero varía entre 1 y 200% en mol.
13. Un método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dicha proporción varía entre 1 y 100% en mol.
- 25 14. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho grupo ácido de dicho polímero es un grupo de ácido carboxílico, un grupo de ácido sulfónico, un grupo imida o un grupo de sulfonamida primaria o secundaria.
15. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho polímero que contiene un grupo ácido es un polímero o copolímero de ácido (met)acrílico.
- 30 16. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el peso del recubrimiento seco de la capa fotopolimerizable varía entre 0,6 y 2,2 g/m<sup>2</sup>.
17. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha solución de goma tiene un valor de pH que varía entre 3 y 9.
18. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho láser emite luz violeta.
19. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que dicho láser emite luz infrarroja.