



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 599**

51 Int. Cl.:
C23C 22/83 (2006.01)
B41N 3/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08767968 .4**
96 Fecha de presentación : **30.05.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2152933**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2010**

54 Título: **Método de obtención de sustrato de plancha de impresión litográfica.**

30 Prioridad: **05.06.2007 US 758181**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.05.2011

73 Titular/es: **EASTMAN KODAK COMPANY**
343 State Street
Rochester, New York 14650-2201, US

72 Inventor/es: **Miyamoto, Yasushi**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 359 599 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).

DESCRIPCION

Método de obtención de sustrato de plancha de impresión litográfica

Esta invención se refiere a un método para preparar un sustrato que contiene aluminio.

5 En la impresión litográfica "húmeda" o convencional, las regiones receptoras de tinta, conocidas como áreas de imagen, se generan sobre una superficie hidrófila. Cuando la superficie se humedece con agua y se aplica la tinta, las regiones hidrófilas retienen el agua y repelen la tinta, y las regiones receptoras de tinta aceptan la tinta y repelen el agua. La tinta se transfiere a la superficie de un material sobre la que se reproducirá la imagen. Por ejemplo, la tinta se puede transferir primero a una esterilla intermedia que a su vez se usa para transferir la tinta a la superficie del material sobre la cual se reproducirá la imagen.

10 Elementos imprimibles útiles para preparar planchas de impresión litográficas comprenden por regla general una capa imprimible aplicada sobre la superficie hidrófila de un sustrato. La capa imprimible incluye uno o más componentes sensibles a la radiación que pueden estar dispersos en un ligante adecuado. Por otra parte, el componente sensible a la radiación también puede ser el material ligante. Tras la impresión, ya sean las regiones impresas con imágenes o las regiones no impresas con imágenes de la capa imprimible se eliminan mediante un
15 revelador adecuado, revelando la superficie hidrófila subyacente del sustrato. Si se eliminan las regiones impresas, el elemento se considera como de trabajo en positivo. Por el contrario, si se eliminan las regiones no impresas con imágenes, el elemento se considera como de trabajo en negativo. En cada caso, las regiones de la capa imprimible (es decir, las áreas con imágenes) que quedan son receptoras de tinta, y las regiones de la superficie hidrófila reveladas por el proceso de revelado aceptan agua y disoluciones acuosas, por regla general una disolución fuente, y repelen tinta.
20

Independientemente del tipo de elemento imprimible, en general la litografía se ha llevado a cabo usando un sustrato de metal (o "soporte"), tal como un sustrato que comprende aluminio o una aleación de aluminio de diferentes composiciones metálicas. La superficie de la lámina de metal generalmente se la dota de rugosidad por
25 granulación superficial con el fin de asegurar una buena adherencia a una capa, por lo general una capa imprimible, que se dispone al respecto y para mejorar la retención de agua en las regiones no impresas con imágenes durante la impresión. Tales elementos aluminio-soportados imprimibles con imágenes se conocen algunas veces en la técnica como precursores a las planchas de impresión planográfica o planchas de impresión litográfica.

En los Documentos de Patentes de los EE.UU. de números 5.076.899 (Sakaki et al.) y 5.518.589 (Matsura et al.) se describen diversos materiales de soporte de aluminio y los métodos de preparación de los mismos.

30 Para preparar sustratos que contienen aluminio para elementos litográficos, se puede tratar una banda continua de aluminio en bruto, por ejemplo, usando la secuencia de etapas que se ilustra esquemáticamente en la Figura 1.

La banda de aluminio continua se hace pasar generalmente desde la sección de desbobinado **1** a la sección de desengrasado **2** para eliminar aceites y residuos de la banda de aluminio, la sección de decapado alcalino **3**, la
35 primera sección de lavado **4**, la sección de granulación **5** (que puede incluir granulación mecánica o electroquímica, o ambos), la segunda sección de lavado **6**, la sección de decapado alcalino o de decapado ácido post-granulación **7**, la tercera sección de lavado **8**, la sección de anodizado **9** usando un ácido adecuado para proporcionar un revestimiento de óxido anódico, la cuarta sección de lavado **10**, la sección de post-tratamiento **11**, la quinta o última sección de lavado **12**, y la sección de secado **13**, antes de ser rebobinada o hacerla pasar a las estaciones de revestimiento para la aplicación de las formulaciones de la capa imprimible de imágenes.

40 En la sección de anodizado, la banda de aluminio se trata para formar una capa de óxido de aluminio en su superficie para que ésta presente un alto grado de resistencia a la abrasión mecánica necesaria durante el proceso de impresión. Esta capa de óxido ya es hidrófila en cierta medida, lo que es importante para tener una alta afinidad por el agua y para repeler a la tinta de impresión. Sin embargo, la capa de óxido es tan reactiva que ésta puede interactuar con los componentes de la capa imprimible de imágenes en el elemento imprimible de imágenes. La
45 capa de óxido puede cubrir parcial o totalmente la superficie del sustrato de aluminio.

En la sección de post-tratamiento (sección de post-tratamiento **11** en la Figura 1 anteriormente descrita), la capa de óxido se cubre con una capa hidrófila protectora (también conocida en la técnica como "sellado", "subcapa", o "capa intermedia") para aumentar su hidrofilia antes de que sean aplicadas una o más formulaciones de capas imprimibles. La capa protectora hidrófila se puede aplicar por inmersión de la banda en la disolución de post-tratamiento o
50 rociando la disolución sobre la banda (con un tanque de recuperación opcional, un filtro y un sistema de suministro de líquido). Una capa intermedia adecuada también puede asegurar que durante el revelado, las regiones solubles de la capa imprimible se eliminen fácilmente del sustrato, sin dejar residuo y proporcionar fondos hidrófilos limpios. La capa intermedia hidrófila también puede proteger a la capa de óxido de aluminio frente a la corrosión durante el revelado con reveladores altamente alcalinos y de la penetración de las tintas desde la capa imprimible.

55 Para este fin se han descrito una variedad de sustancias orgánicas. En general, estas sustancias son polímeros con grupos funcionales, tales como, grupos carboxilo, ácido sulfónico, ácido fosfónico, mercapto, hidroxilo, o amino.

Las capas protectoras hidrófilas de siloxanos fósforo-sustituídos se describen en el Documento de Patente de número WO 2006/021446 (Fiebag et al.). En el Documento de Patente de los EE.UU. de número 7.049.048 (Hunter et al.) se describen copolímeros de vinilo con el mismo fin. Por otra parte, en las capas protectoras hidrófilas se pueden usar copolímeros que contienen cadenas laterales de óxido de polialquileño tal como se describe en el Documento de Patente de número WO 2006/028440 (Strehmel et al.).

Otras capas protectoras hidrófilas se preparan a partir de formulaciones que incluyen poli(ácido vinil- fosfónico) (PVPA, del inglés poly(vinyl phosphonic acid)), copolímeros de ácido vinil- fosfónico / ácido acrílico (VAP/AA, del inglés vinyl phosphonic acid/acrylic acid), y poli(ácido acrílico) (PAA, del inglés poly(acrylic acid)) tales como se describen por ejemplo en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.153.461 (Berghauser et al.) y en el Documento de Patente Europea de número EP 0 537 633 B1 (Elsaesser et al.). El Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.218.075 (Kimura et al.) describe el tratamiento de sustratos de metal con varias composiciones de poli (ácido vinil- fosfónico).

El Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.427.765 (Mohr et al.) describe el uso de un polímero orgánico soluble en agua con grupos ácidos funcionales (tales como grupos ácido sulfónico o fosforoso) con una sal de un catión de metal divalente. Se describen varios polímeros orgánicos y cationes de metal que se cree que forman un complejo de polímero y catión de metal. El Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.314.787 (Elsaesser et al.) describe el tratamiento de sustratos de aluminio con una disolución de polímero hidrófilo seguido de un tratamiento con una disolución que contiene cationes de metal divalente o polivalente.

Problema a solucionar

Los polímeros citados se aplican generalmente a la banda de aluminio que se mueve a través de una disolución de post-tratamiento que contiene al polímero a una velocidad fija. Durante esta etapa de fabricación, la concentración del polímero por lo general se mantiene dentro de un intervalo especificado por la reposición de la disolución de post-tratamiento. Al mismo tiempo, los iones de aluminio procedentes de la banda móvil aumentan la concentración de aluminio (+3) en la disolución de post-tratamiento creando así una disolución de tratamiento "estable". Durante un proceso típico de fabricación iniciado con una disolución "fresca" de post-tratamiento, la cantidad de aluminio (+3) aumenta y provoca una variación en la cantidad de polímero depositado sobre la banda móvil. Este cambio en la concentración de iones de aluminio tiene como resultado que los sustratos de las planchas de impresión preparados durante una fase del proceso de producción sean diferentes a los sustratos preparados durante otra fase del proceso de producción. Esta variabilidad en el sustrato de aluminio puede afectar negativamente a su hidrofilia, capacidad de impresión, adherencia, u otras propiedades.

Existe una necesidad de mejorar la hidrofilia (aceptación de agua), la repelencia de tinta, y las características generales de impresión de los sustratos de aluminio en las planchas de impresión litográficas, por reducción de la reducción de la variabilidad en las propiedades de la superficie del sustrato obtenida durante el proceso de post-tratamiento.

Esta invención trata los problemas citados anteriormente proporcionando un método para preparar un sustrato que contiene aluminio, comprendiendo el método:

tratar una superficie de un soporte de aluminio con una capa de óxido anódico, con una disolución acuosa de post-tratamiento que comprende un polímero derivado del ácido vinil- fosfónico y una sal de Al^{+3} , en donde la concentración del polímero se mantiene en la disolución de post-tratamiento a una concentración dentro de $\pm 50\%$ de una concentración objetivo de polímero de desde $1,5 \times 10^{-4}$ a $1,5$ moles de grupos de ácido fosfónico por litro, y la concentración de Al^{+3} se mantiene en la disolución de post-tratamiento a una concentración dentro de $\pm 50\%$ de la concentración objetivo de Al^{+3} dentro del intervalo de desde 1×10^{-6} a 1×10^{-1} moles/litro,

siendo la etapa de tratamiento suficiente para depositar al menos 3×10^{-6} moles de grupos de ácido fosfónico por m^2 de soporte.

Los sustratos que contienen aluminio proporcionados por el método de esta invención exhiben una hidrofilia de sustrato, repelencia de tinta, y en general propiedades de impresión mejoradas, incluso cuando se usa una disolución fuente reducida durante la impresión. Además, se observó que los sustratos de aluminio preparados por esta invención exhiben propiedades de limpieza de tinta mejoradas por lo que son necesarias menos hojas impresas para lograr las imágenes deseadas limpias. De este modo, esta invención proporciona planchas de impresión litográfica "ordenador a placa" térmicas de trabajo en positivo con capacidad de impresión y propiedades de limpieza de tinta mejoradas.

Estas ventajas se logran controlando cuidadosamente la concentración de aluminio (+3) y las concentraciones del polímero de ácido vinil- fosfónico en la disolución de post-tratamiento usada para aplicar la capa intermedia de polímero al soporte de aluminio. Es especialmente útil que la concentración de aluminio (+3) se controle dentro de un intervalo de concentración objetivo para que se reduzca la variación de la concentración que ocurre en las disoluciones de post tratamiento conocidas, y de ese modo producir propiedades para la superficie de aluminio (y capa intermedia de polímero) más consistentes. Por ejemplo, se puede seguir la disolución de post-tratamiento y

controlar la concentración de aluminio (+3) de modo que la disolución de post-tratamiento sea como una disolución "estable" incluso al principio de su uso.

La Figura 1 es una representación esquemática de un método típico de fabricación de un sustrato que contiene aluminio para planchas de impresión litográficas, tal como se describe anteriormente en los Antecedentes de la Invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Definiciones

A menos que el contexto indique lo contrario, cuando se usen en la presente invención, los términos "sustrato que contiene aluminio", "elemento imprimible", "elemento imprimible de trabajo en positivo", y "precursor de plancha de impresión" tienen la intención de hacer referencia a las realizaciones de la invención.

El término "soporte" se usa en la presente invención para referirse a un material que contiene aluminio (banda, hoja, lámina, o de otra forma) que luego se trata para preparar un "sustrato que contiene aluminio" que hace referencia al artículo hidrófilo sobre el cual se revisten varias capas. De este modo, "el sustrato que contiene aluminio" se refiere al artículo que se produce por el método de esta invención.

Los términos "disolución de post-tratamiento" y "disolución acuosa de post-tratamiento" se refieren a la disolución acuosa usada para revestir una capa intermedia sobre el sustrato anodizado (por ejemplo, la banda de aluminio anodizado móvil).

Además, a menos que el contexto indique lo contrario, los distintos componentes descritos en la presente invención, tales como los componentes de las diferentes capas de los elementos imprimibles o de las disoluciones acuosas usadas en el método de esta invención, se refieren a uno o más de esos componentes. De este modo, el uso del artículo "uno" o "una" no necesariamente tiene la intención de referirse solamente a un único componente.

A menos que se indique lo contrario, los porcentajes se refieren a tanto por ciento en peso seco o % de sólidos.

Tal como se usa en la presente invención, el término "compuesto absorbente de radiación" hace referencia a compuestos que son sensibles a ciertas longitudes de onda de radiación y pueden convertir los fotones en calor dentro de la capa en la que están dispuestos. Estos compuestos también se conocen como "materiales de conversión fototérmica", "sensibilizadores", o "convertidores de luz a calor".

Para la clarificación de las definiciones de algunos términos relativos a los polímeros se hace referencia al "Glossary of Basic Terms in Polymers Science", publicado por la International Union of Pure and Applied Chemistry ("IUPAC"), *Pure Appl Chem.* **68**, 2287-2.311 (1996). Sin embargo, algunas definiciones establecidas explícitamente en la presente invención se deben considerar como referencia.

A menos que se indique lo contrario, el término "polímero" se refiere a polímeros de bajo y alto peso molecular que incluyen oligómeros e incluyen homopolímeros y copolímeros.

El término "copolímero" se refiere a polímeros que se deriva de dos o más monómeros diferentes. Es decir, comprende unidades recurrentes con cerca de dos estructuras químicas diferentes.

El término "cadena principal" se refiere a la cadena de átomos en un polímero a la que se puede unir una pluralidad de grupos pendientes. Un ejemplo de tal cadena principal es una cadena principal de "todo átomos de carbono" obtenida a partir de la polimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables. Sin embargo, otras cadenas principales pueden incluir heteroátomos en donde el polímero está formado por una reacción de condensación o por algún otro medio.

Usos

Los sustratos tratados que contienen aluminio preparados según esta invención se pueden usar para preparar los elementos imprimibles de esta invención que se pueden usar en un número de maneras. Por ejemplo, los sustratos se pueden usar para preparar precursores de planchas de impresión litográfica tal como se describe con más detalle a continuación. Sin embargo, esto no significa que éste sea el único uso de la invención. Por ejemplo, los sustratos que contienen aluminio se pueden usar para cualquier aplicación que requiera de superficies hidrófilas que contengan aluminio. Por otra parte, los elementos imprimibles también se pueden usar como sistemas de patrón térmicos y formar elementos de enmascaramiento y placas de circuito impreso.

Sustrato

Los sustratos preparados según esta invención generalmente se proporcionan inicialmente como un soporte granulado electroquímicamente con aluminio como el componente principal, e incluyen soportes de aluminio puro y aleaciones de aluminio. De este modo, el soporte de metal granulado electroquímicamente puede estar compuesto

de aluminio puro, aleaciones de aluminio con pequeñas cantidades (de hasta un 10 % en peso) de otros elementos tales como manganeso, silicio, hierro, titanio, cobre, magnesio, cromo, zinc, bismuto, níquel o de circonio, o puede ser papeles o películas poliméricas sobre los cuales se lamina o deposita una lámina de aluminio puro o de aleación de aluminio (por ejemplo, un laminado de una lámina de aluminio y una película de poliéster). En general, en esta invención se usan aleaciones de aluminio o aluminio puro granulados electroquímicamente. Los soportes pueden ser en cualquier forma o perfil útil, incluyendo bandas continuas, láminas y bobinas.

El espesor del sustrato resultante que contiene aluminio puede variar, pero debe ser suficiente para soportar el desgaste de la impresión y lo suficientemente delgado para envolverlo alrededor una forma de impresión. En general, las láminas del soporte tienen un espesor de 100 a 600 μm .

En general, los soportes usados para preparar los sustratos tienen la resistencia a la tracción, elasticidad, cristalinidad, conductividad deseadas, y otras propiedades físicas que son convencionales en la técnica litográfica, dichas propiedades se pueden lograr usando tratamientos conocidos tales como el tratamiento térmico, procesos de fabricación en caliente o en frío, u otros métodos convencionales de la técnica de la fabricación de aleaciones de aluminio para la preparación de sustratos litográficos.

Los sustratos se pueden preparar como bandas continuas o tiras enrolladas para proporcionar sustratos como bandas continuas que se puedan cortar en hojas deseadas en un momento posterior.

La superficie de aluminio del soporte por lo general se limpia, se la confiere de rugosidad, y se anodiza usando procedimientos adecuados conocidos antes de aplicar el método de los grupos de ácido fosfónico según esta invención. Por ejemplo, por regla general se usa un tratamiento desengrasante con un tensioactivo, un disolvente orgánico o una disolución acuosa alcalina para eliminar aceites y grasas de la superficie del soporte. Entonces, se puede conferir rugosidad a la superficie (o granular) por técnicas bien conocidas, tales como un proceso mecánico de conferir rugosidad, un proceso electroquímico de conferir de rugosidad, o una combinación de los mismos (proceso múltiple de conferir rugosidad). La granulación electroquímica se puede llevar a cabo de forma adecuada tal como se describe por ejemplo en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 7.049.048 (citado anteriormente) que se cita en la presente invención por los procedimientos de granulación.

En algunas realizaciones, la superficie del soporte que contiene aluminio se puede granular electroquímicamente usando el procedimiento y agente químico descritos en la Publicación de los EE.UU. de número 2008/0003411 (Hunter et al.). En estos procedimientos, el soporte rugoso que contienen aluminio se somete a corriente alterna, preferentemente en una disolución electrolítica que contiene un ácido fuerte adecuado, tal como, ácido nítrico, clorhídrico, o sus mezclas. La concentración de ácido de la disolución electrolítica es generalmente de 0,4 % y por regla general de 0,7 % a 2 % para el ácido clorhídrico, o de 0,2 % y por regla general de 0,4 % a 2,5 % para el ácido nítrico. En la disolución electrolítica pueden estar presentes aditivos opcionales como inhibidores de corrosión o estabilizantes, que incluyen pero no se limitan a, nitratos y cloruros de metales (tales como nitrato de aluminio y cloruro de aluminio), monoaminas, diaminas, aldehídos, ácido fosfórico, ácido crómico, ácido bórico, ácido láctico, ácido acético y ácido oxálico.

Esta granulación electroquímica se lleva a cabo más comúnmente a una temperatura de desde 18 a 50 $^{\circ}\text{C}$ y por regla general de 20 $^{\circ}\text{C}$ a 40 $^{\circ}\text{C}$. La temperatura se puede optimizar mediante experimentación rutinaria para una concentración de ácido y un nivel de aluminio disuelto dados para el mejor control de la profundidad del tratamiento.

La corriente alterna usada en el proceso de granulación puede tener cualquier forma de onda deseada que alterne entre voltajes positivos y negativos, que incluyen pero no se limitan a, una onda cuadrada, onda trapezoidal, u onda sinusoidal. De forma ordinaria se puede usar una corriente mono-fásica o trifásica. La granulación se lleva a cabo a una densidad de corriente de desde 50 a 200 A/dm^2 , y por regla general de 50 a 80 A/dm^2 .

La densidad de carga es generalmente menor o igual a 850 culombios/ dm^2 y por regla general de 450 y hasta 750 culombios/ dm^2 . La densidad de corriente adecuada se puede escoger en base al ácido específico y a su concentración que se usa. Por ejemplo, si la concentración de ácido clorhídrico es de 0,7 a 1,1 %, la densidad de la carga debería ser de un máximo de 600 culombios/ dm^2 (por regla general de 500 a 550 C/dm^2). Si se aumenta la concentración de ácido de 1,1 a 1,4 %, la densidad de carga debería ser de un máximo de 750 C/dm^2 (por regla general de 550 a 650 C/dm^2).

La granulación electroquímica se puede llevar a cabo a la misma densidad de carga en todo el proceso o la densidad de carga se puede cambiar de forma gradual mediante la cual cada etapa de granulación se lleva a cabo a una densidad de corriente diferente a las etapas de granulación anteriores o sucesivas. Por ejemplo, un proceso de granulación paso a paso se puede realizar incrementando ("rampa ascendente") o disminuyendo ("rampa descendente") sucesivamente las densidades de corriente en las sucesivas etapas de granulación.

Se controlan la densidad de corriente de granulación particular y la manera en la que se usa para proporcionar una rugosidad media central de superficie (R_a) de menos de 0,60 μm y por regla general de 0,28 pero menos de 0,60 μm .

Además, la profundidad máxima media de tratamiento (Rv) en la superficie metálica de aluminio es menor o igual a 4,5 μm y por regla general de 1,2 a 4,5 μm .

Si bien esta lámina de metal granulado electroquímicamente ahora se puede usar en el método de esta invención, por lo general se la somete a tratamientos adicionales antes de dicho uso. En general, la superficie de metal granulada electroquímicamente se decapa con una disolución alcalina para eliminar al menos 100 mg/m^2 , y por regla general para eliminar de 100 a 1.000 mg/m^2 . El decapado se puede llevar a cabo por inmersión de la lámina de metal en una disolución altamente ácida o en una disolución altamente alcalina con un pH de al menos 13 y una conductividad de desde 30 a 90 mS/cm . Es importante eliminar suficiente metal de aluminio para cambiar su densidad óptica, que está directamente relacionada con el nivel "suciedad" sobre la superficie de la lámina de aluminio. La cantidad de metal de aluminio eliminado es una función de la concentración, temperatura y tiempo de residencia en el proceso de decapado. De este modo, existen muchas combinaciones de estos parámetros que una persona habituada con la técnica puede tener en cuenta en la experimentación rutinaria para encontrar las condiciones óptimas de decapado para eliminar al menos 100 mg/m^2 .

El soporte de aluminio granulado electroquímicamente entonces se puede anodizar en una corriente alterna que pasa a través de una disolución de ácido sulfúrico (5 - 30 %) a una temperatura de desde 20 a 60 °C durante de 5 a 250 segundos para formar una capa de óxido sobre la superficie del metal. Cuando se usa el ácido fosfórico para el anodizado, las condiciones pueden variar, tal como fácilmente conoce una persona habituada con la técnica. En general, el anodizado se lleva a cabo para proporcionar una capa de óxido de al menos 0,3 g/m^2 , y por lo general de 1,5 a 4 g/m^2 .

El soporte que contiene aluminio entonces se trata para proporcionar una capa intermedia hidrófila para hacer que su superficie sea más hidrófila por tratamiento con, por ejemplo, una disolución de post-tratamiento que contiene un homopolímero de ácido vinil- fosfónico (PVPA) o un copolímero de ácido vinil- fosfónico, tal como un copolímero derivado del ácido vinil- fosfónico y del ácido (met)acrílico (es decir ácido metacrílico, ácido acrílico, o ambos). Por regla general, el soporte de aluminio granulado electroquímicamente, decapado y anodizado se trata con PVPA.

La superficie del soporte de aluminio con una capa de óxido anódico se trata con una disolución acuosa de post-tratamiento que comprende un polímero derivado del ácido vinil- fosfónico y una sal de Al^{+3} , en donde la concentración del polímero se mantiene en la disolución del post-tratamiento a una concentración dentro de $\pm 50\%$ de una concentración objetivo de polímero de desde $1,5 \times 10^{-4}$ a 1,5 moles de grupos de ácido fosfónico por litro, y la concentración de Al^{3+} se mantiene en la misma disolución de post-tratamiento a una concentración dentro de $\pm 50\%$ de la concentración objetivo de Al^{3+} dentro del intervalo de desde 1×10^{-6} a 1×10^{-1} moles/litro. Esta etapa de tratamiento deposita al menos 3×10^{-6} moles de grupos de ácido fosfónico por m^2 de soporte.

Por regla general, durante la etapa de post-tratamiento, la concentración del polímero citado se mantiene en la disolución acuosa de post-tratamiento a una concentración dentro de $\pm 15\%$ de una concentración objetivo de polímero dentro del intervalo de desde $1,5 \times 10^{-3}$ a 1×10^{-1} moles de grupos de ácido fosfónico por litro. Además, la concentración de Al^{+3} se mantiene a una concentración dentro de $\pm 15\%$ de la concentración objetivo de Al^{+3} dentro del intervalo de desde 1×10^{-5} a 1×10^{-3} moles/litro.

El soporte de aluminio se puede tratar de diversas formas, pero por lo general una banda continua de soporte de aluminio granulado y anodizado se hace pasar a través de la disolución acuosa de post-tratamiento a una velocidad suficiente para proporcionar la capa deseada de polímero sobre su superficie. El proceso mostrado esquemáticamente en la Figura 1 es representativo de un proceso de fabricación de sustrato típico usando una banda de soporte de aluminio.

Durante la etapa de post-tratamiento en la presente invención, la concentración de aluminio (+3) se mantiene a una concentración objetivo de aluminio (+3) en lugar de permitir que aumente de forma continua, para proporcionar un rendimiento de sustrato óptimo. Las condiciones de mantenimiento de la concentración se describen a continuación.

En la mayoría de las realizaciones, el soporte de aluminio se sumerge en la disolución de post-tratamiento durante un tiempo adecuado para depositar la cantidad deseada de polímero hidrófilo. La mayor parte de la discusión que sigue a continuación se refiere más directamente a este modo de inmersión de post-tratamiento. Sin embargo, se entiende que algunas realizaciones de la presente invención se pueden llevar a cabo usando un modo "pulverización" en el que la disolución de post-tratamiento se suministra o se aplica al soporte de aluminio usando una o más barras de pulverización desde un depósito o tanque de recuperación usando un sistema adecuado de suministro de fluido. El depósito o tanque de recuperación entonces debería contener una cantidad apropiada de disolución de post-tratamiento en la que las concentraciones de aluminio (+3) y de polímero hidrófilo se controlan dentro de $\pm 50\%$ de las concentraciones objetivo deseadas usando diversos medios según la presente invención.

La concentración objetivo de polímero se elige determinando la cantidad deseada de polímero a depositar sobre el soporte de aluminio y el tiempo durante el cual el soporte está en la disolución acuosa de post-tratamiento. Esto se puede hacer por experimentación rutinaria o a partir de las especificaciones estándar usadas en la técnica. La

concentración objetivo de polímero y el tiempo de permanencia de la banda de la disolución de post-tratamiento se eligen para depositar al menos 3×10^{-6} moles de grupos de ácido fosfónico por m^2 .

5 La concentración objetivo de aluminio (+3) se puede determinar intentando varias concentraciones en la disolución acuosa de post-tratamiento y evaluando las propiedades de impresión del sustrato resultante como parte de las planchas de impresión litográfica impresas con imágenes. Esto también se puede hacer con la experimentación rutinaria y usando lo aprendido proporcionado en los Ejemplos mostrados a continuación.

La relación molar de grupos de ácido fosfónico a iones de Al^{+3} en la disolución de post-tratamiento es generalmente de 1.000:1 a 1:10 (por regla general de 10:1 a 1:5), y la disolución de post-tratamiento de tiene un pH de generalmente de 1,5 a 7 (por regla general de 2 a 4).

10 La etapa de post-tratamiento generalmente se lleva a cabo a una temperatura de desde 20 a 80 °C (por regla general de 40 a 70 °C), mientras que el contacto con la banda es durante de 1 a 60 segundos (por regla general de 5 a 20 segundos).

15 La concentración objetivo de polímero se puede mantener en la disolución de post-tratamiento reponiendo la disolución de post-tratamiento con una o más disoluciones de reposición, cada una a una velocidad dada, para aumentar o reducir la concentración de polímero, la concentración de Al^{+3} , o ambas concentraciones.

El control de las concentraciones de aluminio (+3) y de polímero de ácido fosfónico en las concentraciones objetivo pre-seleccionadas en la disolución de post-tratamiento se podrá llevar a cabo, por ejemplo, usando las siguientes etapas:

20 Se prepara una disolución de post-tratamiento con concentraciones objetivo de Al^{+3} y de polímero, $[Al^{+3}]_1$ y $[polímero]_1$, respectivamente.

1) Se preparan disoluciones de reposición por separado o combinadas con concentraciones de Al^{3+} y de polímero, $[Al^{3+}]_2$ y $[polímero]_2$, respectivamente.

25 2) La banda de sustrato de aluminio con un ancho de banda determinado (W, del inglés width) se mueve a través de la disolución de post-tratamiento a una velocidad de banda predeterminada (S, del inglés speed) que es conocida fácilmente por una persona habituada con la técnica.

3) La reposición de la disolución de post-tratamiento con las disoluciones de reposición por separado o combinadas a una velocidad dada (R, del inglés rate) para mantener las concentraciones de iones de aluminio y de polímero en $[Al^{+3}]_1$ y $[polímero]_1$, respectivamente, dentro de una variación de ± 50 % (por regla general ± 15 %) para cada concentración.

30 Dentro de este proceso, $[Al^{+3}]_2$, $[polímero]_2$ y R se pueden determinar fácilmente por una persona habituada con la técnica con experimentación rutinaria para alcanzar de forma general concentraciones constantes de iones aluminio y de polímero en un modo de "estado estacionario" a medida que la banda de aluminio se procesa con el tiempo. Por otra parte, una persona habituada con la técnica puede calcular los valores deseados de $[Al^{+3}]_2$, $[polímero]_2$ y R a partir de un cálculo de la deposición deseada del polímero sobre la banda de aluminio (es decir, la pérdida de polímero de la disolución de post-tratamiento), así como un cálculo de la cantidad de iones de aluminio que entran en la disolución de post-tratamiento.

Por otra parte, las concentraciones objetivo de la disolución de post- tratamiento de $[Al^{+3}]_1$, y de $[polímero]_1$ se pueden medir durante el tratamiento de la banda de aluminio y mantenerse añadiendo una o más de las siguientes disoluciones de reposición a velocidades predeterminadas:

40 a) Una disolución con la concentración $[polímero]_1$, pero que también tiene una concentración de iones de aluminio de 0 o substancialmente menor de $[Al^{+3}]_1$ para reducir la concentración de iones de aluminio en la disolución de post-tratamiento a $[Al^{+3}]_1$.

45 b) Una disolución con la concentración $[polímero]_1$ pero que también tiene una concentración de iones de aluminio substancialmente mayor de $[Al^{+3}]_1$ para aumentar la concentración de iones de aluminio en la disolución de post-tratamiento a $[Al^{+3}]_1$.

c) Una disolución con la concentración $[Al^{+3}]_1$. pero que también tiene una concentración de polímero substancialmente mayor que $[polímero]_1$ para aumentar la concentración de polímero a $[polímero]_1$.

50 Una disolución de reposición de aluminio se puede hacer una concentración deseada de sal de aluminio (+3) usando una o más sales de aluminio (+3) que incluyen pero no se limitan a, sulfato de aluminio hidratado, cloruro de aluminio hidratado, bromuro de aluminio hidratado, y nitrato de aluminio hidratado.

Una disolución de reposición de polímero se puede hacer disolviendo la cantidad deseada de polímero en agua.

Mientras que las concentraciones objetivo de polímero y de aluminio (+3) se pueden mantener usando disoluciones de reposición individuales, también es posible combinar esos componentes en una única disolución de reposición combinada que se incorpora a la disolución de post-tratamiento.

5 Las otras disoluciones señaladas a), b), y c) se pueden hacer fácilmente usando las cantidades apropiadas de sal de aluminio y/o de polímero.

Mientras que las disoluciones de reposición descritas en la presente invención se pueden usar por regla general en forma continua, también se puede usar de forma intermitente, es decir, según sean necesarias durante el tratamiento de una banda de aluminio. Por otra parte, algunas disoluciones de reposición (tal como la disolución de reposición de polímero) se pueden usar de forma continua mientras que otras disoluciones de reposición (tal como la disolución de reposición de iones de aluminio) se pueden usar de forma intermitente.

La parte trasera (lado de no impresión de imágenes) de un sustrato de aluminio se puede revestir con agentes antiestáticos y/o capas de deslizamiento o con una capa mate para mejorar su manejo y la "sensación" del elemento imprimible.

Elementos imprimibles

15 Los sustratos de esta invención se pueden usar para preparar una amplia variedad de elementos imprimibles que incluyen elementos imprimibles de trabajo en positivo y de trabajo en negativo que se pueden imprimir con imágenes o procesar para su uso como planchas de impresión litográfica. Estos elementos imprimibles generalmente precusores de planchas de impresión litográfica incluyen una o más capas receptoras de tinta dispuestas sobre el sustrato. Es decir, incluyen una o más capas imprimibles además de algunas capas usadas generalmente como
20 capas subyacentes, capas de adherencia, capas de recubrimiento protector, o para otros fines de no impresión de imágenes.

Las capas imprimibles (por lo tanto elementos) se pueden hacer sensibles a cualquier radiación adecuada de impresión de imágenes, que incluye a la radiación UV, visible e infrarroja con una longitud de onda máxima de exposición de 150 a 1.500 nm. Los elementos imprimibles se pueden diseñar para imprimir imágenes sobre una
25 variedad de aparatos y para el revelado ya sea en pruebas de impresión usando disoluciones de reveladores convencionales o en pruebas de imprenta usando disoluciones fuente, tintas de imprenta, o una mezcla de las mismas.

Por ejemplo, existen numerosas publicaciones en la técnica relacionadas con las composiciones de impresión de imágenes de trabajo en negativo y con los elementos que se pueden usar en la práctica de esta invención. Algunas de esas composiciones útiles son fotosensibles y se basan en el uso de naftoquinona diazidas, resinas diazo, polímeros fotosensibles, o polímeros activables térmicamente (es decir capas de polímero de activación térmica desde hidrófobos a hidrófilos, o *vice versa*).

Otras composiciones útiles de trabajo en negativo por lo general incluyen un componente polimerizable (tal como un monómero polimerizable por radicales libre, un oligómero, o polímero, o un compuesto de reticulación ácida), una composición de iniciador (tales como los compuestos que generan radicales libres, o que promueven la reticulación o polimerización catalizada por ácidos o catiónicamente), sensibilizadores apropiados o compuestos absorbentes de radiación con una sensibilidad a una radiación específica (también conocidos como materiales de conversión fototérmica), tales como negros de humo, tintes de IR, cumarinas, sales de onio, triazinas, metalocenos, ácidos policarboxílicos, bisimidazoles de hexaarilo, y sales de borato. De estas composiciones, son preferentes las
35 composiciones sensibles a IR.

Algunas composiciones imprimibles de trabajo en negativo particularmente útiles y elementos con los que se puede usar la presente invención incluyen pero no se limitan a, los descritos en los Documentos de Publicaciones de Patentes Europeas de números EP 770.494 A1 (Vermeersch et al.), 924.570 A1 (Fujimaki et al.), 1.063.103 A1 (Uesugi), EP 1 182 033 A1 (Fujimako et al.), EP 1 342 568 A1 (Vermeersch et al.), EP 1 449 650 A1 (Goto), y EP 1 614 539 A1 (Vermeersch et al.), los Documentos de Patente de los EE.UU. de números 4.511.645 (Koike et al.), 6.027.857 (Teng), 6.309.792 (Hauck et al.), 6.569.603 (Furukawa et al.), 6.899.994 (Huang et al.), 7.045.271 (Tao et al.), y 7.049.046 (Tao et al.), y las Publicaciones de Solicitudes de Documentos de Patente de los EE.UU. de números 2003/0064318 (Huang et al.), 2004/0265736 (Aoshima et al.), 2005/0266349 (Van Damme et al.), y 2006/0019200 (Vermeersch et al.). Otras composiciones de trabajo en negativo y elementos se describen por
45 ejemplo en Documento Japonés Kokai 2000-187322 (Takasaki), 2001-330946 (Saito et al.), 2002-040631 (Sakurai et al.), 2002-341536 (Miyamoto et al.) y 2006-317716 (Hayashi).

Los elementos imprimibles de la invención también pueden ser elementos imprimibles de trabajo en positivo, sensibles- térmicamente, mono-capa o de múltiples capas que se basan generalmente en un compuesto absorbente de radiación disperso dentro de uno o de más ligantes poliméricos que, bajo la irradiación adecuada, son solubles, dispersables, o eliminables en reveladores alcalinos, de los cuales existen numerosos ejemplos en la técnica. De este modo, la capa imprimible, bajo irradiación, sufre un cambio en las propiedades de solubilidad con respecto al revelador alcalino en sus regiones irradiadas (expuestas).

Por ejemplo, los elementos imprimibles de trabajo en positivo "mono-capa" se describen, por ejemplo, en el Documento de Patente de número WO 2004/081662 (Memetea et al.), en los Documentos de Patente de los EE.UU. de números 6.255.033 (Levanon et al.) y 6.541.181 (Levanon et al.), en el Documento de Patente de Europa de número EP 1.627.732 (Hatanaka et al.), y en las Solicitudes de Documentos de Patente Publicadas de los EE.UU. de números 2005/0214677 (Nagashima), 2004/0013965 (Memetea et al.), 2005/0003296 (Memetea et al.), y 2005/0214678 (Nagashima).

Otras realizaciones incluyen elementos imprimibles que comprenden un sustrato que contiene aluminio (proporcionado según esta invención), una capa interior (también conocida como "capa inferior"), y una capa exterior receptora de tinta (también conocida como "capa superior" o "revestimiento superior") dispuesta sobre la capa interior. Antes de la impresión térmica de imágenes, la capa exterior no es por lo general soluble, dispersable, o eliminable por un revelador alcalino dentro del tiempo usual asignado para el revelado, pero después de la impresión térmica de imágenes, las regiones impresas con imágenes de la capa exterior son más fácilmente eliminables o solubles en el revelador alcalino. La capa interior también es en general eliminable por el revelador alcalino. En el elemento imprimible también está presente un compuesto absorbente de radiación infrarroja (definido más abajo), y por regla general está presente en la capa interior, pero puede opcionalmente estar en una capa de separación entre las capas interior y exterior.

Elementos de múltiples capas imprimibles térmicamente se describen, por ejemplo, en los Documentos de Patente de los EE.UU. de números 6.294.311 (Shimazu et al.), 6.352.812 (Shimazu et al.), 6.593.055 (Shimazu et al.), 6.352.811 (Patel et al.), 6.358.669 (Savariar-Hauck et al.), y 6.528.228 (Savariar-Hauck et al.), y en las Publicaciones de Solicitud de Patente de los EE.UU. de números 2004/0067432 A1 (Kitson et al.) y 2005/0037280 (Loccufier et al.).

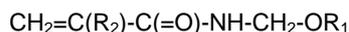
La capa interior está dispuesta entre la capa exterior y el sustrato. Por regla general, se dispone directamente sobre el sustrato. La capa interior comprende un primer material polimérico predominante que es eliminable por el revelador y es preferentemente soluble en el revelador para reducir la viscosidad del revelador. Además, este primer material polimérico es preferentemente insoluble en el disolvente usado para revestir la capa exterior de manera que la capa exterior se puede revestir sobre la capa interior sin disolver la capa interior. Este material polimérico también se identifica en la presente invención como el "primer ligante polimérico" para así distinguirlo del "segundo ligante polimérico" que se describe a continuación para la capa exterior. Si se desea, se pueden usar mezclas de estos primeros ligantes poliméricos en la capa interior.

Primeros ligantes poliméricos útiles para la capa interior incluyen, pero no se limitan a, polímeros de (met)acrilonitrilo, resinas (met)acrílicas que comprenden grupos carboxilo pendientes, acetales de polivinilo, colofonia maleada de madera, copolímeros de anhídrido maleico-estireno, polímeros de (met)acrilamida tales como polímeros derivados de N-alcoxilalquil- metacrilamida, polímeros derivados de una imida N-cíclica sustituida, polímeros con grupos urea cíclicos o urea pendientes, y sus combinaciones. Primeros ligantes poliméricos que proporcionan resistencia tanto a la disolución fuerte y a los lavados agresivos se describen en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.294.311 (citado anteriormente).

Primeros ligantes poliméricos particularmente útiles incluyen polímeros de (met)acrilonitrilo y polímeros derivados de una imida N-cíclica sustituida (especialmente la N-fenilmaleimida), una (met)acrilamida (especialmente metacrilamida), un monómero con grupo urea cíclico o urea pendiente, y un ácido (met)acrílico (especialmente ácido metacrílico). Primeros ligantes poliméricos de este tipo son los copolímeros que comprenden de 20 a 75 % en moles de unidades recurrentes derivadas de la N-fenilmaleimida, N-ciclohexilmaleimida, N-(4-carboxifenil)maleimida, N-bencilmaleimida, o una mezcla de las mismas, de 10 a 50 % en moles de unidades recurrentes derivadas de la acrilamida, metacrilamida, o una mezcla de las mismas, y de 5 al 30 % en moles de unidades recurrentes derivadas del ácido metacrílico. Otros monómeros hidrófilos, tal como el hidroxietil- metacrilato, se pueden usar en lugar de una parte o de la totalidad de la metacrilamida. Otros monómeros solubles en álcalis, tal como el ácido acrílico, se pueden usar en lugar de una parte o de la totalidad del ácido metacrílico. Opcionalmente, estos polímeros también pueden incluir unidades recurrentes derivadas del (met)acrilonitrilo o de la N-[2-(2-oxo-1-imidazolidinil)etil]-metacrilamida.

También se pueden usar las capas interiores curables por calor descritas en el Documento de Patente de número WO 2005/018934 (Kitson et al.) y en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.893.783 (Kitson et al.).

Otros primeros ligantes poliméricos útiles pueden comprender, en forma polimerizada, de 5 % en moles a 30 % en moles de unidades recurrentes de un monómero etilénicamente insaturado polimerizable con un grupo carboxilo (tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, y otros monómeros similares conocidos en la técnica, siendo preferentes el ácido acrílico y el ácido metacrílico), de 20 % en moles a 75 % en moles de unidades recurrentes derivadas de la N-fenilmaleimida, N-ciclohexilmaleimida, o una mezcla de las mismas, opcionalmente, de 5 % en moles a 50 % en moles de unidades recurrentes derivadas de la metacrilamida, y de 3 % en moles a 50 % en moles de una o más unidades recurrentes derivadas de compuestos monómeros de la siguiente Estructura (I):



(I)

en donde R₁ es un alquilo de C₁ a C₁₂, fenilo, fenilo sustituido de C₁ a C₁₂, aralquilo de C₁ a C₁₂, ó Si(CH₃)₃, y R₂ es hidrógeno o metilo. Los métodos de preparación de algunos de estos materiales poliméricos se describen en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.475.692 (Jarek).

5 El primer ligante polimérico útil en esta invención también puede ser un material polimérico que contiene grupos hidroxilo compuesto de unidades recurrentes derivadas de dos o más monómeros etilénicamente insaturados en donde de 1 a 50 % en moles de las unidades recurrentes se derivan de uno o más de los monómeros representados por la siguiente Estructura (II):



10

(II)

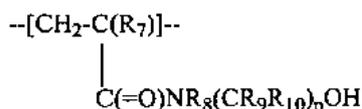
en donde R₃, R₄, R₅, R₆ son independientemente hidrógeno, alquilo inferior sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono (tal como metilo, clorometilo, etilo, *iso*-propilo, *t*-butilo, y *n*-decilo), o fenilo sustituido o no sustituido, y m es 1 a 20.

15 Realizaciones útiles de primeros ligantes poliméricos que contienen grupos hidroxilo pueden estar representados por la siguiente Estructura (III):



(III)

en donde A representa unidades recurrentes representadas por la siguiente Estructura (IV):



20

(IV)

en donde R₇ a R₁₀ y p son los mismos que los definidos para R₃ a R₆ y m citados anteriormente para la Estructura (II).

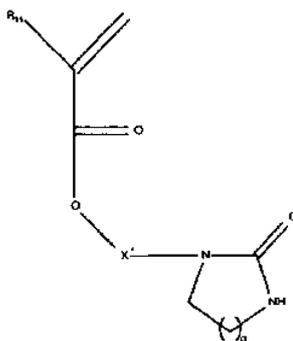
25 En la estructura (IV), B representa unidades recurrentes que comprenden una funcionalidad ácida o un grupo N-maleimida, y C representa unidades recurrentes diferentes de A y B, x es de 1 a 50 % en moles, y es de 40 a 90 % en moles, y z es 0 a 70 % en moles, en base al total de unidades recurrentes.

En algunas realizaciones de la Estructura (IV):

A representa unidades recurrentes derivadas de una o ambas de N-hidroximetilacrilamida y N-hidroximetilmetacrilamida.

30 B representa unidades recurrentes derivadas de una o más de N-fenilmaleimida, N-ciclohexilmaleimida, N-bencilmaleimida, N-(4-carboxifenil)maleimida, ácido (met)acrílico, y ácido vinil- benzoico, y

C representa unidades recurrentes derivadas de uno o más de un monómero estirénico (tal como estireno y sus derivados), ester de met(acrilato), (met)acrilamida N-sustituida, anhídrido maleico, (met)acrilonitrilo, acrilato de alilo, y un compuesto representado por la siguiente Estructura (V):

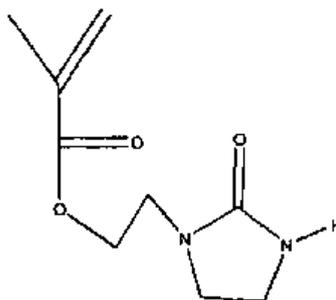


(V)

en donde R₁₁ es hidrógeno, metilo, o halogenuro, q es de 1 a 3, X' es alquileo con 2 a 12 átomos de carbono, x es de 10 a 40 % en moles, y es de 40 a 70 % en moles, y z es de 0 a 50 % en moles, todos en base al total de unidades recurrentes.

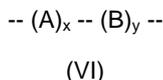
5 En otras realizaciones para la Estructura III, B representa unidades recurrentes derivadas de una de N-fenilmaleimida, N-ciclohexilmaleimida, N-bencilmaleimida, N-(4-carboxifenil)maleimida en una cantidad de desde 20 a 50 % en moles, y unidades recurrentes derivadas de uno de ácido (met)acrílico y ácido vinil- benzoico en una cantidad de desde 10 y 30 % en moles, en base al total de unidades recurrentes.

10 En tales realizaciones, C representa unidades recurrentes derivadas de metacrilamida, (met)acrilonitrilo, anhídrido maleico, o



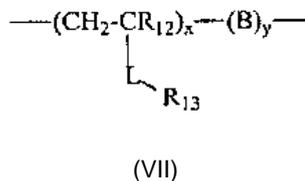
15 Otros primeros ligantes poliméricos útiles adicionales son los polímeros de adición o de condensación que tienen una cadena principal de polímero con grupos ácido fosfórico pendientes, grupos adamantilo pendientes, o ambos tipos de grupos pendientes unidos. Los grupos adamantilo pendientes están conectados a la cadena principal del polímero desde aproximadamente a través de un grupo ligante urea o uretano, pero también pueden estar presente otros grupos ligantes.

Los primeros ligantes poliméricos de este tipo pueden estar representados por la siguiente Estructura (VI):



20 en donde A y B conjuntamente representan la cadena principal del polímero en el que A además comprende unidades recurrentes que comprenden grupos de ácido fosfórico pendientes, grupos adamantilo pendientes, o ambos, B además representa unidades recurrentes diferentes, x representa de 5 a 100 % en peso, e y representa 0 a 95 % en peso, siempre que si A comprende grupos adamantilo pendientes, estos grupos están conectados a la cadena principal del polímero a través de un grupo ligante urea o uretano (pero también pueden estar presentes otros grupos ligantes).

Tales primeros ligantes poliméricos pueden estar representados por la siguiente Estructura (VII):



30 en donde R₁₂ representa hidrógeno, un grupo alquilo inferior sustituido o no sustituido con 1 a 4 átomos de carbono (tal como metilo, etilo, *n*-propilo o *t*-butilo), o un grupo halogenuro.

35 L representa un enlace directo o un grupo ligante que comprende uno o más átomos de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos en la cadena ligante. Grupos ligantes útiles pueden incluir, pero no se limitan a, grupos alquileo lineal o ramificado sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono (tal como metileno, metoximetileno, etileno, *iso*-propileno, *n*-butileno, *t*-butileno, y *n*-hexileno), grupos cicloalquileo sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de carbono en el grupo cíclico (tal como 1,3-ciclopentileno y 1,4-ciclohexileno), grupos arileno sustituido o no sustituidos con 6 a 10 de carbono en el grupo cíclico (tal como 1,4-fenileno, 3-metil-1,4-fenileno, o naftileno), o sus combinaciones, tales como grupos arilenealquileo, alquilenearileno, y alquilenearilenealquileo. Los grupos ligantes L también pueden incluir uno o más grupos oxi, tio, amido, carbonilo, oxicarbonilo, carboniloxi, carbonamido, sulfonamido, urea, uretano, carbonatos y [-OC(=O)-O-] dentro de la cadena

ligante, con o sin alguno de los grupos alquileo, cicloalquileo, y arileno descritos anteriormente. L puede incluir combinaciones de dos o más de estos grupos.

5 En la estructura (VII), R₁₃ representa un grupo ácido fosfórico pendiente, un grupo adamantilo pendiente, o ambos tipos de grupos pendientes. El polímero resistente a los disolventes puede comprender una o más unidades recurrentes diferentes con grupos ácido fosfórico, o una o más unidades recurrentes diferentes con grupos adamantilo. Por otra parte, el polímero puede incluir una mezcla de una o más unidades recurrentes diferentes con grupos de ácido fosfórico y una o más unidades recurrentes diferentes con grupos adamantilo. Cuando R₁₃ es un grupo adamantilo pendiente, L comprende un grupo ligante de urea o uretano dentro de la cadena ligante.

10 Al referirse a los grupos "ácido fosfórico", también se tiene la intención de incluir las correspondientes sales del ácido fosfórico, que incluyen pero no se limitan a, sales de metales alcalinos y sales de amonio. Se puede usar cualquier contra-ión positivo conveniente con los grupos ácido fosfórico pendientes siempre y cuando el contra-ión no afecte negativamente al comportamiento del polímero resultante o a otras propiedades deseadas de impresión de imágenes.

15 En las Estructuras VI y VII, x es de 5 a 20 % en peso e y es de 80 a 95 % en peso cuando A representa unidades recurrentes que comprenden grupos ácido fosfórico pendientes. Por otra parte, x es de 5 a 40 % en peso y B es de 60 a 95 % en peso cuando A representa unidades recurrentes que comprenden grupos adamantilo pendientes.

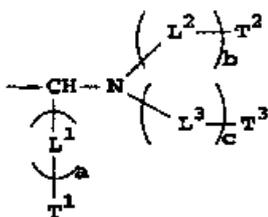
20 En las Estructuras (VI) y (VII), B representa unidades recurrentes derivadas de uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables que no tienen grupos ácido fosfórico o grupos adamantilo pendientes. Se puede usar una variedad de monómeros para proporcionar las unidades recurrentes B, que incluyen monómeros estirénicos, (met)acrilamida, ácidos (met)acrílicos o sus ésteres, (met)acrilonitrilo, acetato de vinilo, anhídrido maleico, maleimida N-sustituída, o sus mezclas.

Preferentemente, las unidades recurrentes representadas por B se derivan de estireno, N-fenilmaleimida, ácido metacrílico, (met)acrilonitrilo o metil- metacrilato, o mezclas de dos o más de estos monómeros.

25 En algunas realizaciones, el primer ligante polimérico puede estar representado por la Estructura (VI) descrita anteriormente en la que x es de 5 a 30 % en peso y B representa unidades recurrentes derivadas de:

- a) uno o más de estireno, N-fenilmaleimida, ácido metacrílico, y metil- metacrilato, en donde estas unidades recurrentes comprenden de 0 a 70 % en peso de todas las unidades recurrentes en el polímero resistente al disolvente, y
- 30 b) uno o más de acrilonitrilo o metacrilonitrilo, o sus mezclas, en donde estas unidades recurrentes comprenden de 20 a 95 % en peso de todas las unidades recurrentes en el polímero resistente al disolvente.

Otros primeros ligantes poliméricos útiles comprenden una cadena principal y tienen unida a la cadena principal el siguiente grupo de Estructura Q:



(Q)

35 en donde L¹, L² y L³ representan independientemente grupos ligantes, T¹, T², y T³ representan independientemente grupos terminales, y a, b, y c son independientemente 0 ó 1.

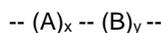
Más concretamente, cada uno de L¹, L² y L³ es independiente alquileo sustituido o no sustituido con 1 a 4 átomos de carbono (tales como grupos metileno, 1,2-etileno, 1,1-etileno, *n*-propileno, iso-propileno, *t*-butileno, y *n*-butileno), cicloalquileo sustituido con 5 a 7 átomos de carbono en el anillo cíclico (tal como ciclopentileno y 1,4-ciclohexileno), arileno sustituido o no sustituido con 6 a 10 átomos de carbono en el anillo aromático (tales como grupos 1,4-fenileno, naftileno, 2-metil-1,4-fenileno, y 4-cloro-1,3-fenileno), o grupo heterocíclico divalente, aromático o no aromático, sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de carbono y uno o más heteroátomos en el anillo cíclico (tales como grupos piridileno, pirazileno, pirimidileno, o tiazolileno), o cualesquiera combinaciones de dos o más de estos grupos ligantes divalentes. Por otra parte, L² y L³ juntos pueden representar los átomos necesarios para formar una estructura de anillo heterocíclico o carbocíclico. Preferentemente, L¹ es un enlace sencillo carbono-hidrógeno o

un grupo metileno, etileno, o un grupo fenileno, y L^2 y L^3 son independientemente grupos hidrógeno, metilo, etilo, 2-hidroxietilo, o grupos $(CH_2)_2O(CH_2CH_2)$ - cíclicos.

5 T^1 , T^2 y T^3 son independientemente grupos terminales, tal como hidrógeno, o grupos alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono (tales como grupos metilo, etilo, propilo, *iso*-propilo, *t*-butilo, *n*-hexilo, metoximetilo, fenilmetilo, hidroxietilo y cloroetilo), grupos alqueno sustituido o no sustituido con 2 a 10 átomos de carbono (tales como grupos etenilo y hexenilo), grupos alquino sustituido o no sustituido (tales como grupos etinilo y octinilo), grupos cicloalquilo sustituido o no sustituido con 5 a 7 átomos de carbono en el anillo cíclico (tales como grupos ciclopentilo, ciclohexilo, y cicloheptilo), grupos heterocíclico sustituido o no sustituido (ambos aromático y no aromático) con un átomo de carbono y uno o más heteroátomos en el anillo (tales como grupos piridilo, pirazilo, pirimidilo, tiazolilo e indolilo), y grupos arilo sustituido o no sustituido con 6 a 10 átomos de carbono en el anillo aromático (tales como grupos fenilo, naftilo, 3-metoxifenilo, bencilo, y 4-bromofenilo). Por otra parte, T^2 y T^3 juntos representan los átomos necesarios para formar una estructura cíclica que también puede contener anillos unidos. Además, cuando "a" es 0, T^3 no es hidrógeno.

15 En algunas realizaciones, el grupo de Estructura Q puede estar directamente unido a un átomo de carbono- α en la cadena principal del polímero, estando el átomo de carbono- α también unido a la misma a un grupo receptor de electrones. En otras realizaciones, el grupo de Estructura Q está unido indirectamente a la cadena principal del polímero a través de un grupo ligante.

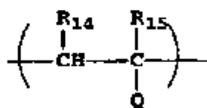
Los primeros ligantes poliméricos también pueden estar representados por la siguiente Estructura (VIII):



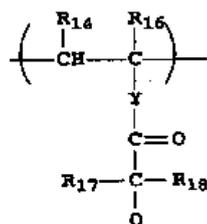
20 (VIII)

en donde A representa las unidades recurrentes derivadas de uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables que comprenden los mismos o diferentes grupos Q, B representa unidades recurrentes derivadas de una o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables diferentes que no comprenden grupos Q.

25 Más particularmente, las unidades recurrentes A en la Estructura VIII pueden estar representadas por la siguiente Estructura (VIIIa) o (VIIIb):



(VIIIa)



(VIIIb)

30 en donde R_{14} y R_{16} son independientemente hidrógeno o un halógeno, alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 7 átomos de carbono (tal como metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, o bencilo), o un grupo fenilo sustituido o no sustituido. Preferentemente, R_{14} y R_{16} son independientemente hidrógeno o un grupo metilo o un halógeno, y más preferentemente son independientemente hidrógeno o metilo.

35 R_{15} en Estructura VIIIa es un grupo receptor de electrones según lo definido anteriormente que incluye pero no se limita a, grupos ciano, nitro, arilo sustituido o no sustituido con 6 a 10 átomos de carbono en el anillo carbocíclico, o grupos heteroarilo sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de carbono, átomos de azufre, oxígeno o nitrógeno en el anillo heteroaromático, y grupos $-C(=O)OR_{20}$, y $-C(=O)R_{20}$ en donde R_{20} es hidrógeno o alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 4 átomos de carbono (tal como metilo, etilo, *n*-propilo, *t*-butilo), un cicloalquilo sustituido o no sustituido (tal como un ciclohexilo sustituido o no sustituido), o un grupo arilo sustituido o no sustituido (tal como fenilo sustituido o no sustituido). Son preferentes los grupos ciano, nitro, $-C(=O)OR_{20}$, y $-C(=O)R_{20}$ y los más preferentes son los grupos ciano, $-C(=O)CH_3$, y $-C(=O)OCH_3$.

R₁₇ y R₁₈ en la Estructura (VIII b) son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 6 átomos de carbono (tal como metilo, etilo, *n*-propilo, *t*-butilo, *n*-hexil), cicloalquilo sustituido o no sustituido con 5 ó 6 átomos de carbono (tal como ciclohexilo), un grupo arilo sustituido o no sustituido con 6 a 10 átomos de carbono (tal como fenilo, 4-metilfenilo y naftilo), o un grupo -C(=O)R₁₉ en donde R₁₉ es un grupo alquilo sustituido o no sustituido (tal como se define para R₁₇ y R₁₈), un grupo alqueno sustituido o no sustituido con 2 a 8 átomos de carbono (tal como etenilo y 1,2-propenilo), un grupo cicloalquilo sustituido o no sustituido (tal como se define anteriormente para R₁₇ y R₁₈), o un grupo arilo sustituido o no sustituido (tal como se define anteriormente para R₁₇ y R₁₈). Preferentemente, R₁₇ y R₁₈ son independientemente hidrógeno o grupo alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo, arilo, o grupo -C(=O)R₁₉ tal como se define anteriormente en donde R₁₉ es un alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

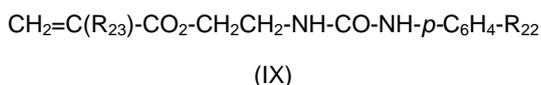
En la estructura (VIIIb), Y es un enlace directo o un grupo ligante divalente. Grupos ligantes divalentes incluyen pero no se limitan a grupos oxi, tio, -NR₂₁-, alqueno sustituido o no sustituido, fenileno sustituido o no sustituido, heterociclileno sustituido o no sustituido, -C(=O)-, y -C(=O)O-, o una combinación de los mismos en donde R₂₁ es hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, tal como se define anteriormente para R₁₇ y R₁₈. Preferentemente, Y es un enlace directo o un grupo oxi, -C(=O)O-, -C(=O)OCH₂CH₂O-, o -C(=O)CH₂CH₂OC(=O)CH₂-.

En la estructura (VIII), x es de 1 a 70 % en moles, e y es de 30 a 99 % en moles, en base al total de unidades recurrentes. Preferentemente, x es de 5 a 50 % en moles e y es de 50 a 95 % en moles, en base al total de unidades recurrentes.

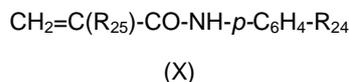
También en la estructura (VIII), B puede representar unidades recurrentes derivadas de una amplia variedad de monómeros etilénicamente insaturados polimerizables. Unidades recurrentes particularmente útiles se derivan de una o más maleimidias N-sustituídas, (met)acrilamidas N-sustituídas, (met)acrilamidas no sustituídas, (met)acrilonitrilos o monómeros de vinilo con un grupo ácido, y más preferentemente de uno o más de N-fenilmaleimidias, N-ciclohexilmaleimidias, N-bencilmaleimidias, N-(4-carboxifenil)maleimidias, ácidos (met)acrílicos, ácidos vinil- benzoicos, (met)acrilamidas, y (met)acrilonitrilos. Varios de estos monómeros se pueden copolimerizar para proporcionar varios tipos de unidades recurrentes B. Combinaciones particularmente útiles de unidades recurrentes B incluyen las derivadas de dos o más de ácido metacrílico, metacrilamida, y N-fenilmaleimida.

Los primeros ligantes poliméricos son los materiales poliméricos predominantes en la capa interior. Es decir, comprenden de 50 % a 100 % (peso seco) del total de los materiales poliméricos en la capa interior. Sin embargo, la capa interior también puede comprender uno o más materiales poliméricos primarios adicionales, siempre que estos materiales poliméricos primarios adicionales no afecten negativamente a la resistencia química y a las propiedades de solubilidad de la capa interior.

Materiales poliméricos primarios útiles adicionales incluyen copolímeros que comprenden de 1 a 30 % en moles de unidades recurrentes derivadas de N-fenilmaleimida, de 1 a 30 % en moles de unidades recurrentes derivadas de metacrilamida, de 20 a 75 % en moles de unidades recurrentes derivadas de acrilonitrilo, y de 20 a 75 % en moles de unidades recurrentes derivadas de uno o más monómeros de la Estructura (IX):



en donde R₂₂ es OH, COOH, o SO₂NH₂, y R₂₃ es H o metilo, y, opcionalmente, de 1 a 30 % en moles y, cuando está presente, de 3 a 20 % en moles de unidades recurrentes derivadas de uno o más monómeros de la Estructura (X):



en donde R₂₄ es OH, COOH, o SO₂NH₂, y R₂₅ es H o metilo.

La capa interior también puede comprender uno o más materiales poliméricos secundarios que son resinas con grupos metilol activado y/o metilol alquilado activado. Estos "materiales poliméricos secundarios adicionales" en la capa interior no se deben confundir con el "segundo ligante polimérico" usado en la capa exterior.

Los materiales poliméricos secundarios adicionales pueden incluir, por ejemplo resinas tipo resol y sus análogas alquiladas, resinas de metilol melamina y sus análogas alquiladas (por ejemplo, resinas formaldehído-melamina), resinas de metilol glicolurilo y análogas alquiladas (por ejemplo, resinas de formaldehído-glicolurilo), resinas de tiourea-formaldehído, resinas de guanamina-formaldehído, y resinas de benzoguanamina-formaldehído. Las resinas de melamina-formaldehído y de glicolurilo-formaldehído comercialmente disponibles incluyen, por ejemplo, resinas CYMEL[®] (Dyno Cyanamid) y resinas NIKALAC[®] (Sanwa Chemical).

La resina con grupos metilol activado y/o metilol alquilado activado es preferentemente una resina tipo resol o una mezcla de resinas tipo resol. Las resinas tipo resol son bien conocidas por los expertos en la técnica. Se preparan

por reacción de un fenol con un aldehído en condiciones básicas con un exceso de fenol. Las resinas tipo resol disponibles comercialmente incluyen, por ejemplo, resina tipo resol GP649D99 (Georgia Pacific) y resina tipo resol BKS-5928 (Union Carbide).

5 Materiales poliméricos secundarios adicionales útiles también pueden incluir copolímeros que comprenden de 25 a 75 % en moles de unidades recurrentes derivadas de la N-fenilmaleimida, de 10 a 50 % en moles de unidades recurrentes derivadas de la metacrilamida, y de 5 a 30 % en moles de unidades recurrentes derivadas del ácido metacrílico. Estos copolímeros secundarios adicionales se describen en los Documentos de Patente de los EE.UU. de números 6.294.311 (Shimazu et al.) y 6.528.228 (Savariar-Hauck et al.).

10 El primer ligante polimérico y los materiales poliméricos primarios y secundarios adicionales útiles en la capa interior se pueden preparar por métodos, tal como la polimerización por radicales libres, que son bien conocidos por los expertos en la técnica y que se describen, por ejemplo, en los Capítulos 20 y 21, de *Macromoleculas*. Vol. 2, 2ª Ed., H.G. Elias, Plenum, Nueva York, 1984. Iniciadores de radicales libres útiles son peróxidos tales como el peróxido de benzoilo, hidroperóxidos tal como hidroperóxido de cumilo y compuestos azo tal como el 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN, del inglés 2-2'-azobis(isobutyronitrile)). Disolventes de reacción adecuados incluyen líquidos que son inertes a
15 los reactivos y que no afectan de forma adversa a la reacción.

En algunas realizaciones, la capa interior (y preferentemente sólo la capa interior) comprende además un compuesto absorbente de radiación infrarroja ("compuestos absorbentes de IR") que absorbe la radiación de 600 nm a 1.500 y por regla general de 700 nm a 1.200 nm, con una absorción mínima de 300 a 600 nm. Este compuesto (a veces conocido como un "material de conversión fototérmica") absorbe la radiación y la convierte en calor. Aunque uno de
20 los materiales poliméricos puede comprender un resto absorbente de IR, por regla general el compuesto absorbente de radiación infrarroja es un compuesto independiente. Este compuesto puede ser un tinte o un pigmento tales como óxidos de hierro y negros de humo. Ejemplos de pigmentos útiles son ProJet 900, ProJet 860 y ProJet 830 (todos disponibles de Zeneca Corporation).

25 Compuestos absorbentes de radiación infrarroja útiles también incluyen negros de humo incluyen los negros de humo que son de superficie funcionalizada con grupos solubilizantes que son bien conocidos en la técnica. También son útiles los negros de humo que se injertan a polímeros no iónicos hidrófilos, tal como FX-GE-003 (fabricado por Nippon Shokubai), o negros de humo con la superficie funcionalizada con grupos aniónicos, tales como CAB-O-JET[®] 200 o CAB-O-JET[®] 300 (fabricados por Cabot Corporation).

30 Los tintes absorbentes de IR (especialmente los que son solubles en un revelador alcalino) se desean para evitar el espesamiento del revelador por material insoluble. Ejemplos de tintes de IR adecuados incluyen pero no se limitan a, tintes azo, tintes de esquinario, tintes de croconato, tintes de triarilamina, tintes de tioazolio, tintes indolio, tintes de oxonol, tintes de oxaxolio, tintes de cianina, tintes de merocianina, tintes de ftalocianina, tintes de indocianina, tintes de indoanilina, tintes de merostirilo, tintes de indotricarbocianina, tintes de oxatricarbocianina, tintes de tiocianina, tintes de tiatricarbocianina, tintes de merocianina, tintes de criptocianina, tintes de naftalocianina, tintes de polianilina, tintes de polipirrol, tintes de politiofeno, tintes de chalcogenopiriloarilideno y bi(chalcogenopirilo), tintes de polimetina, tintes de oxiindolizina, tintes de pirilio, tintes de azo pirazolina, tintes de oxazina, tintes de naftoquinona, tintes de antraquinona, tintes de quinoneimina, tintes de metina, tintes de arilmetina, tintes de esquinario, tintes de oxazol, tintes de croconina, tintes de porfirina, y cualquier forma iónica o sustituida de las clases de tintes anteriores.
35 También se describen tintes adecuados en numerosas publicaciones que incluyen los Documentos de Patente de los EE.UU. de números 6.294.311 (citada anteriormente) y 5.208.135 (Patel et al.) y las referencias citadas en las mismas.

Ejemplos de compuestos absorbentes de IR útiles incluyen ADS-830A y ADS-1064 (American Dye Source, Baie D'Urfe, Quebec, Canadá), EC2117 (FEW, Wolfen, Alemania), Cyasorb[®] IR 99 y Cyasorb[®] IR 165 (GPTGlendale Inc. Lakeland, Florida), y Tinte A absorbente de IR usado más abajo en los Ejemplos.

45 También son útiles los tintes de cianina absorbentes en el infrarrojo cercano y se describen por ejemplo en los Documentos de Patente de los EE.UU. de números 6.309.792 (Hauck et al.), 6.264.920 (Achilefu et al.), 6.153.356 (Urano et al.), 5.496.903 (Watanate et al.). Se pueden formar tintes adecuados usando materiales de partida y métodos convencionales u obtenerlos a partir de varias fuentes comerciales, que incluyen American Dye Source (Canadá) y FEW Chemicals (Alemania). Otros tintes útiles para haz de láser de diodo de infrarrojo cercano se describen, por ejemplo, en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.973.572 (DeBoer).
50

Además de los tintes absorbentes de IR de bajo peso molecular, también se pueden usar restos de tintes de IR unidos a polímeros. Por otra parte, se pueden usar los cationes de tintes de IR, es decir, el catión es la porción absorbente de IR de la sal del tinte que interactúa iónicamente con un polímero que comprende grupos carboxilo, sulfó, fósforo, o fosfono en las cadenas laterales.

55 El compuesto absorbente radiación infrarroja puede estar presente en el elemento imprimible en una cantidad de por lo general de 5 % a 30 % y por regla general de 12 a 25 %, en base al peso seco total del elemento. Esta cantidad se basa en el peso seco total de la capa en la que se localiza.

La capa interior puede incluir otros componentes tales como tensioactivos, ayudantes de dispersión, humectantes, biocidas, constructores de viscosidad, agentes secantes, antiespumantes, conservantes, antioxidantes y colorantes.

5 La capa interior en general tiene una cobertura de revestimiento seco de desde 0,5 a 2,5 g/m². Los primeros ligantes poliméricos descritos anteriormente comprenden por lo general de 50 % en peso y por regla general de 60 a 90 % en peso en base al peso total de capa seca, y esta cantidad se puede variar dependiendo de que otros polímeros y compuestos químicos estén presentes. Cualesquiera materiales poliméricos primarios y secundarios adicionales (tales como una novolak, resol, o copolímeros señalados anteriormente) pueden estar presentes en una cantidad de 5 a 45 % en peso en base al peso total seco de la capa interior.

10 La capa exterior receptiva de tinta del elemento imprimible se dispone sobre la capa interior y en las realizaciones preferentes no existen capas intermedias entre las capas interior y exterior. La capa exterior comprende un segundo material polimérico que es diferente del primer ligante polimérico descrito anteriormente. La capa exterior está sustancialmente libre de compuestos absorbentes de radiación infrarroja, lo que significa que ninguno de estos compuestos se incorpora de forma intencionada a la misma y que cantidades no substanciales se difunden en ella desde las otras capas.

15 De este modo, la capa exterior comprende un segundo ligante polimérico que es un material ligante formador de película, estable a la luz, insoluble en agua e soluble en revelador alcalino, tal como resinas fenólicas, resinas de uretano, y poliacrilatos. Materiales ligantes particularmente útiles se describen, por ejemplo, en los Documentos de Patente de los EE.UU. de números 6.352.812 (citado anteriormente), 6.358.669 (citados anteriormente), 6.352.811 (citado anteriormente), 6.294.311 (citado anteriormente), 6.893.783 (Kitson et al.), y 6.645.689 (Jarek), en las
20 Publicaciones de Solicitud de Documento de Patente de los EE.UU. de números 2003/0108817 (Patel et al.) y 2003/0162126 (Kitson et al.), y en el Documento de Patente WO 2005/018934 (Kitson et al.).

25 Otros segundos ligantes poliméricos formadores de película útiles para la capa exterior son las resinas fenólicas o polímeros que contienen grupos hidroxilo que contienen unidades monómeras fenólicas que pueden ser copolímeros aleatorios, alternantes, de bloque o de injerto de monómeros diferentes y se pueden seleccionar de polímeros de vinil- fenol, resinas novolak, o resinas tipo resol.

Resinas de poli(vinil- fenol) útiles pueden ser polímeros de uno o más monómeros que contienen hidroxifenilo tales como hidroxiestirenos e hidroxifenil- (met)acrilatos. Otros monómeros que no contienen grupos hidroxilo se pueden copolimerizar con los monómeros que contienen grupos hidroxilo. Estas resinas se pueden preparar por
30 polimerización de una o más de los monómeros en presencia de un iniciador de radicales o de un iniciador de polimerización catiónica usando condiciones de reacción conocidas.

Ejemplos de polímeros útiles que contienen grupos hidroxilo incluyen ALNOVOL SPN452, SPN400, HPN100 (Clariant GmbH), DURITE PD443, SD423A, SD126A, PD494A, PD-140 (Hexion Specialty Chemicals, Columbus, OH), BAKELITE 6866LB02, AG, 6866LB03 (Bakelite AG), KR 400/8 (Koyo Chemicals Inc.), HRJ 1085 y 2606 (Schenectady Interiortional, Inc.), y Lyncur CMM (Siber Hegner), todos ellos se describen en la Publicación de
35 Solicitud de Documento de Patente de número 2005/0037280 (citada anteriormente).

Resinas novolak útiles en la capa superior pueden ser funcionalizadas o no funcionalizadas con grupos polares, que incluyen pero no se limitan a, grupos diazo, ésteres de ácidos carboxílicos (tal como benzoato de acetato), ésteres de fosfatos, ésteres de sulfinato, ésteres de sulfonato (tales como metil- sulfonato, fenil- sulfonato, tosilato, 2-nitrobencen tosilato, y *p*-bromofenil- sulfonato) y éteres (tales como, fenil- éteres). Los grupos hidroxilo fenólicos se
40 pueden convertir a grupos -T-Z en los que "T" es un grupo polar y "Z" es otro grupo funcional no-diazida (tal como se describe por ejemplo en el Documento de Patente de número WO 99/01795 de McCullough et al. y el Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.218.083 de McCullough et al.). Los grupos hidroxilo fenólicos también se pueden derivar con grupos diazo que contienen restos de *o*-naftoquinona diazida (tal como se describe por ejemplo en los Documentos de Patente de los EE.UU. de números 5.705.308 y 5.705.322 ambos de West et al.).

45 También es posible incluir en la capa exterior uno o más ligantes de resinas fenólicas "modificados" que componen unidades recurrentes fenólicas que están sustituidas por el grupo representado por la Estructura (Q) mostrado anteriormente para los ligantes poliméricos útiles en la capa interior. De este modo, las capas exterior e interior pueden comprender el mismo o diferente ligante de resina fenólica "modificada".

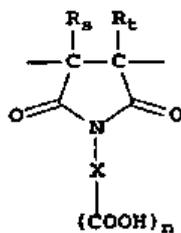
50 Otros segundos ligantes poliméricos útiles incluyen copolímeros de anhídrido maleico y estireno o un estireno sustituido o una mezcla de monómeros de estireno. El anhídrido maleico comprende generalmente de 1 a 50 % en moles del copolímero. También se pueden usar monómeros adicionales, tales como (met)acrilatos, (met)acrilonitrilos, y (met)acrilamidas para proporcionar unidades recurrentes dentro de los copolímeros.

55 Otros segundos ligantes poliméricos útiles adicionales incluyen copolímeros de uno o más (met)acrilatos y uno o más monómeros que contienen un grupo carboxilo y con 14 o menos átomos de carbono. Ejemplos de (met)acrilatos útiles incluyen pero no se limitan a, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de *n*-butilo, y metacrilato de *n*-butilo. Monómeros útiles con un grupo carboxilo incluyen pero no se limitan a, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 3-vinil benzoico, ácido 4-vinil benzoico, ácido itacónico, ácido maleico, y

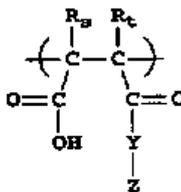
5 monómeros formados a partir de la reacción de un monómero que contiene grupos hidroxilo (tal como 2-hidroxietil acrilato y 2-hidroxietil metacrilato) y un anhídrido cíclico (tal como anhídrido succínico o anhídrido ftálico). La relación molar de monómero(s) de (met)acrilato a monómero(s) que contiene(n) grupos carboxilo es generalmente de 80:20 a 98:2. Estos copolímeros también pueden incluir unidades recurrentes derivadas de uno o más de anhídrido maleico, éteres de vinilo, (met)acrilonitrilos y (met)acrilamidas.

Segundos ligantes poliméricos útiles adicionales son los copolímeros descritos en la Publicación de Solicitud de Documento de Patente de los EE.UU. de número 2004/0137366 (Kawauchi et al.) que comprenden grupos carboxilo pendientes unidos directa o indirectamente a la cadena principal del polímero.

10 El segundo ligante polimérico también puede comprender unidades recurrentes con grupos carboxilo pendientes que están generalmente representados por la siguiente Estructura (XI) ó (XII), cuyas unidades recurrentes comprenden de 3 % en moles del total de unidades recurrentes en el segundo ligante polimérico:



(XI)



(XII)

15 en donde n es 1 a 3 (preferentemente 1 ó 2, y más preferentemente 1).

En la Estructura (XI) ó (XII), R_s y R_t son independientemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 7 átomos de carbono (tal como metilo, etilo, *n*-butilo, o bencilo), o un grupo halogenuro (tal como cloro o bromo). Preferentemente, R_s y R_t son independientemente hidrógeno o un grupo metilo sustituido o no sustituido o un grupo cloro, y más preferentemente, son independientemente hidrógeno o un grupo metilo.

20 X es un grupo ligante multivalente que incluye pero no se limita a grupos ligantes aromáticos y alifáticos multivalentes, y sus combinaciones. En la mayoría de las realizaciones, X es un grupo ligante divalente. Estos grupos pueden incluir grupos alquileo, arileno, alquileoarileno, arilenealquileo, alquileoalquileo, arilenoarileno, y alquileoarileno, todos ellos pueden estar sustituidos o no sustituidos con uno o más sustituyentes que no afecten negativamente al comportamiento del segundo ligante polimérico. Preferentemente, X es un grupo fenileno sustituido o no sustituido, especialmente cuando n es 1.

En la estructura (XII), Y es oxi o -NR- en donde R es hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono (tal como grupos metilo, etilo, *iso*-propilo, *n*-hexilo, y bencilo). Preferentemente Y es un grupo oxi.

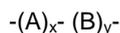
30 También en la estructura (XII), Z es un grupo orgánico monovalente que incluye pero no se limita a, un grupo aromático o alifático monovalente, o una combinación de los mismos. Estos grupos se definen de manera similar a los grupos multivalentes descritos anteriormente para X pero también pueden incluir grupos alquileo o arileno, o sus combinaciones, con o sin grupos carbonilo [C(=O)] o grupos amido (-NH-), o sus combinaciones. Por ejemplo, grupos Z útiles incluyen grupos $-R'-NHC(=O)R''$ en donde R' es un grupo alquileo sustituido o no sustituido con 2 a 6 átomos de carbono (tal como etileno y *iso*-propileno), y R'' es un grupo alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono (tal como grupo metilo, metoximetilo, etilo, *iso*-propilo, *n*-hexilo, y bencilo). Un grupo Z particularmente útil es un grupo $-CH_2CH_2NHC(=O)$ -fenilo.

40 Z también puede ser un grupo alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono (tal como grupo metilo, etilo, *iso*-propilo, *t*-butilo, *n*-hexilo y bencilo). Grupos alquilo particularmente útiles para Z incluyen aquellos con 1 a 8 átomos de carbono (que incluyen grupos butilo de cadena lineal y de cadena ramificada).

El segundo ligante polimérico descrito anteriormente por lo general tiene un índice de acidez de al menos 20 mg KOH/g. Para cambiar la acidez del segundo ligante polimérico se puede ajustar (por ejemplo, reducir) la cantidad de grupos de ácido carboxílico pendientes por reacción con una oxazolona, o por esterificación con un alcohol o con un alquilhalogenuro usando métodos conocidos.

- 5 Este segundo ligante polimérico también tiene en general un peso molecular promedio de desde 1.000 a 250.000, medido usando técnicas conocidas.

Por otra parte, estos segundos ligantes poliméricos también pueden estar representados por la siguiente Estructura (XIII):



- 10 (XIII)

en donde A representa unidades recurrentes definidas para las Estructuras (XI) ó (XII) o para ambas estructuras (XI) y (XII). De este modo, se pueden usar varios tipos de monómeros para proporcionar las unidades recurrentes de A.

También en la Estructura (XIII), x es de 3 a 15 % en moles, e y es de 85 a 97 % en moles.

- 15 En la estructura (XIII), B representa unidades recurrentes distintas de las representadas por A. Pueden derivar de uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables que son capaces de copolimerizar con los monómeros a partir de los cuales se derivan las unidades recurrentes A, incluyendo al anhídrido de ácido maleico. Monómeros representativos útiles para las unidades recurrentes B incluyen pero no se limitan a, (met)acrilatos, (met)acrilamidas, éteres de vinilo, ésteres de vinilo, vinil- cetonas, olefinas, imidas insaturadas que incluyen N-maleimidias, anhídridos insaturados tal como anhídrido maleico, N-vinil- pirrolidona, N-vinil- carbazol, 4-vinil- piridina, 20 (met)acrilonitrilos, o monómeros estirénicos, o cualesquiera combinaciones de estos monómeros. Monómeros específicos y clases similares se describen por ejemplo, en los párrafos [0044] a [0054] de la Publicación de Solicitud de Documento de Patente de los EE.UU. de número 2004/0137366.

- 25 Preferentemente, B representa unidades recurrentes para la Estructura (XIII) que se derivan de uno o más (met)acrilatos, (met)acrilonitrilos, N-fenilmaleimida, o (met)acrilamidas tales como N-alcoxilalquilmetacrilamidas, o combinaciones de dos o más de estos monómeros. Algunos monómeros particularmente útiles a partir de los cuales se derivan las unidades recurrentes B incluyen metacrilato de metilo, estireno, monómeros etilénicamente insaturados polimerizables con grupos urea cíclicos pendientes, y sus combinaciones.

- 30 Los segundos ligantes poliméricos que comprenden unidades recurrentes de las Estructuras XI y XII se pueden preparar usando una variedad de métodos. Por ejemplo, los polímeros de maleimida con grupos ácido carboxílico pendientes se pueden preparar fácilmente por polimerización de radicales libres de los monómeros de maleimida que se corresponden a las unidades recurrentes de la Estructura (XI) usando un iniciador de radicales convencional [tal como 2,2'-azobis(iso-butironitrilo) o AIBN], o por imidización de la amina correspondiente con el copolímero anhídrido, en disolventes adecuados que sean inertes a los reactivos. Los polímeros que comprenden las unidades recurrentes de Estructura (XII) se pueden obtener por polimerización del anhídrido maleico y la posterior reacción 35 con un alcohol o amina secundaria. Los polímeros que contienen las unidades recurrentes de la Estructura (XII) están disponibles como productos comerciales, tales como Scripset[®] 540 copolímero de estireno-anhídrido maleico (disponible de Hercules, Wilmington, DE). Los segundos ligantes poliméricos pueden ser homopolímeros o copolímeros.

- 40 De este modo, ligantes poliméricos útiles en la capa exterior incluyen copolímeros que comprenden unidades recurrentes derivadas de estireno o de un derivado de estireno y unidades recurrentes derivadas de anhídrido maleico, copolímeros que comprenden unidades recurrentes derivadas de un (met)acrilato y unidades recurrentes derivadas de un ácido (met)acrílico, o mezclas de ambos tipos de copolímeros. Detalles adicionales de estos tipos de copolímeros se describen en la Publicación de Solicitud de Documento de Patente de los EE.UU. de número 2007/2007/0065737 (Kitson et al.).

- 45 El segundo ligante polimérico está generalmente presente en la capa exterior en un consumo seco de 1 a 100 % en peso, en base al peso total seco de esa capa.

- 50 La capa exterior también puede incluir materiales poliméricos no fenólicos, como materiales ligantes que forman película además o en lugar de las resinas fenólicas descritas anteriormente. Tales materiales poliméricos no fenólicos incluyen polímeros formados a partir de anhídrido maleico y uno o más monómeros estirénicos (es decir estireno y derivados de estireno con varios sustituyentes en el anillo de benceno), polímeros formados a partir de metacrilato de metilo y uno o más monómeros que contienen grupos carboxilo, y sus mezclas. Estos polímeros pueden comprender unidades recurrentes derivadas de monómeros citados así como las unidades recurrentes derivadas de otros, pero monómeros opcionales [tales como (met)acrilatos, (met)acrilonitrilos, y (met)acrilamidas].

- 55 En algunas realizaciones, la capa exterior puede incluir además un compuesto monómero o polimérico que incluya un resto benzoquinona diazida y/o naftoquinona diazida. Los compuestos poliméricos pueden ser resinas fenólicas

derivadas con un resto benzoquinona diazida y/o naftoquinona diazida tal como se describe por ejemplo en los Documentos de Patente de los EE.UU. de números 5.705.308 (West et al.) y 5.705.322 (West et al.). También se pueden usar las mezclas de estos compuestos. Un ejemplo de un compuesto polímero útil de este tipo es el P-3000, una naftoquinona diazida de una resina pirogalol/acetona (disponible de PCAS, Francia). Otros compuestos útiles que contienen restos diazida se describen por ejemplo en los Documentos de Patentes de los EE.UU. de números 6.294.311 (citada anteriormente) y 5.143.816 (Mizutani et al.).

El compuesto monómero o polímero con un resto de benzoquinona diazida y/o naftoquinona diazida puede estar presente en la capa exterior, en general, en una cantidad de desde 5 %, en base al peso total seco de la capa exterior.

La capa exterior puede opcionalmente incluir componentes adicionales que son colorantes que pueden funcionar como componentes supresores de solubilidad para los polímeros solubles en álcalis. Estos colorantes por regla general tienen grupos polares funcionales que se cree que actúan como sitios receptores para puentes de hidrógeno con varios grupos en los ligantes poliméricos. Son preferentes los colorantes que son solubles en el revelador alcalino. Los grupos polares útiles incluyen pero no se limitan a, grupos diazo, grupos de diazonio, grupos cetona, grupos éster del ácido sulfónico, grupos éster de fosfatos, grupos triarilmetano, grupos onio (tales como grupos sulfonio, yodonio, y fosfonio), grupos en los que un átomo de nitrógeno se incorpora a un anillo heterocíclico, y grupos que contienen un átomo cargado positivamente (tal como grupo de amonio cuaternario). Detalles adicionales y colorantes representativos se describen por ejemplo en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.294.311 (citado anteriormente). Colorantes particularmente útiles incluyen los tintes de triarilmetano tales como violeta de etilo, violeta cristal, verde malaquita, verde brillante, azul Victoria B, azul Victoria R, y azul puro Victoria BO. Estos compuestos pueden actuar como tintes de contraste que distinguen a las áreas no impresas con imágenes de las áreas impresas con imágenes en el elemento imprimible revelado.

Cuando un colorante está presente en la capa exterior, su cantidad puede variar ampliamente, pero en general está presente en una cantidad de desde 0,1 % a 30 %, en base al peso total seco de la capa exterior.

La capa exterior también puede, opcionalmente, incluir tintes de contraste o de impresión, tensioactivos, dispersantes, humectantes, biocidas, constructores de viscosidad, agentes secantes, antiespumantes, conservantes y antioxidantes. Son particularmente útiles los tensioactivos de revestimiento.

La capa exterior en general tiene una cobertura de revestimiento seco de 0,2 a 1 g/m².

Aunque no es preferente, puede haber una capa separadora que está entre y en contacto con las capas exterior e interior. Esta capa separadora puede actuar como una barrera para minimizar la migración del(de los) compuesto(s) absorbente(s) de radiación desde la capa interior a la capa exterior. Esta capa separadora "barrera" generalmente comprende un tercer ligante polimérico que es soluble en el revelador alcalino. Si este tercer ligante polimérico es diferente del(de los) primer(os) ligante(s) polimérico(s) en la capa interior, es preferentemente soluble en un disolvente orgánico en el que son solubles los primeros ligantes poliméricos de la capa interior. Un tercer ligante polimérico preferente es un poli(alcohol vinílico). En general, esta capa barrera debe ser menos de una quinta parte del espesor de la capa interior, y preferentemente menos de una décima parte del espesor de la capa interior.

Preparación del Elemento Imprimible

El elemento imprimible se puede preparar aplicando una o más formulaciones de capa imprimible sobre la superficie del sustrato que contiene aluminio de esta invención. Se pueden aplicar múltiples capas en secuencia, por ejemplo, una formulación de capa interior y entonces una formulación de capa exterior sobre la capa interior, usando métodos de laminación o de revestimiento convencionales. Es importante evitar la mezcla entre las formulaciones de las capas exterior e interior.

Las distintas capas se pueden aplicar dispersando o disolviendo los ingredientes deseados en un disolvente de revestimiento adecuado, y las formulaciones resultantes se aplican secuencial o simultáneamente al sustrato usando procedimientos y equipo adecuados, tales como revestimiento por rotación, revestimiento por cuchilla, revestimiento por huecogrado, revestimiento por estampado, revestimiento por ranura, revestimiento por barra, revestimiento por rodillo de alambre, revestimiento por rodillo, o revestimiento por extrusión con tolva. Las formulaciones también se pueden aplicar por pulverización sobre un soporte adecuado (tal como, un cilindro de impresión de pruebas de imprenta).

La selección de los solventes usados para revestir diversas capas (por ejemplo, las capas exterior e interior) depende de la naturaleza de los ligantes poliméricos y de otros componentes en las formulaciones. Por ejemplo, para evitar que las formulaciones de las capas exterior e interior se mezclen o para evitar que la capa interior se disuelva cuando se aplique la formulación de la capa exterior, la formulación de la capa exterior se debe revestir con un disolvente en el que el(los) primer(os) ligante(s) polimérico(s) de la capa interior sea(n) insoluble(s). Una persona habituada con la técnica sabrá como elegir los disolventes para proporcionar las distintas capas sin que se mezclen.

Por otra parte, las formulaciones se pueden aplicar por métodos de revestimiento por extrusión de mezclas fundidas de las respectivas composiciones de capa. Por regla general, tales mezclas fundidas no contienen disolventes orgánicos volátiles.

- 5 Se pueden usar etapas de secado intermedias entre las aplicaciones de las diferentes formulaciones de capa para eliminar el(los) disolvente(s) antes de revestir otras formulaciones. Las etapas de secado también pueden ayudar a prevenir la mezcla de las diferentes capas.

- 10 Después del secado de las capas, el elemento imprimible (especialmente los elementos imprimibles de múltiples capas) además se puede tratar con adicional a una temperatura de desde 40 a 90 °C durante al menos 4 horas (preferentemente al menos 20 horas) en condiciones que impidan la eliminación de la humedad de las capas secas.
- 15 Tal tratamiento térmico se puede llevar a cabo a una temperatura de desde 50 a 70 °C durante al menos 24 horas. Durante el tratamiento térmico, el elemento imprimible está envuelto o encapsulado en un material laminado impermeable al agua que representa una barrera eficaz frente a la eliminación de la humedad del precursor, o el tratamiento térmico del elemento imprimible se lleva a cabo en un ambiente en el que la humedad relativa se controla a al menos al 25 %. Además, el material laminado impermeable al agua puede estar sellado alrededor de los bordes del elemento imprimible, siendo el material laminado impermeable al agua una película polimérica o lámina de metal que se sella alrededor de los bordes del elemento imprimible.

En algunas realizaciones, este tratamiento térmico se puede llevar a cabo con una pila que comprende al menos 100 de los mismos elementos imprimibles (preferentemente a partir de 500 elementos), o cuando el elemento imprimible está en forma de una bobina.

- 20 Los elementos imprimibles pueden tener cualquier forma útil, que incluye pero no se limita a, precursores de planchas de impresión, cilindros de impresión, manguitos de impresión y cintas de impresión (que incluyen bandas de impresión flexibles).

- 25 Los precursores de planchas de impresión pueden ser de cualquier tamaño y forma útil (por ejemplo, cuadrada o rectangular) con las capas interior y exterior necesarias dispuestas sobre un sustrato adecuado. Los cilindros y los manguitos de impresión son conocidos como elementos de impresión rotatorios con el sustrato y las capas interior y exterior en forma cilíndrica. Se pueden usar núcleos de metal sólidos o huecos como sustratos para los manguitos de impresión.

Impresión y Revelado

- 30 Durante su uso, el elemento imprimible se expone a una fuente adecuada de radiación, que incluye radiación UV, visible e infrarroja usando una fuente adecuada. Se desea irradiar usando un láser de radiación infrarroja a una longitud de onda de desde 600 nm a 1.500 nm y por regla general a una longitud de onda de desde 700 nm y 1.200 nm. Los láseres usados para exponer los elementos imprimibles son preferentemente láseres de diodo, debido a la fiabilidad y bajo mantenimiento de los sistemas de láser de diodo, pero también se pueden usar otros láseres tales como láseres de estado sólido o de gas. La combinación de potencia, intensidad y tiempo de exposición para la impresión de imágenes por láser será evidente para una persona habituada con la técnica. En la actualidad, los láseres de alto rendimiento o de diodos usados comercialmente en las impresoras emiten radiación infrarroja en una longitud de onda de desde 800 a 850 nm o de 1.040 a 1.120 nm.

- 40 El aparato de impresión de imágenes puede funcionar solamente como una procesadora de películas o se puede incorporar directamente a una prensa litográfica. En este último caso, la impresión puede comenzar inmediatamente después de la impresión de imágenes, reduciendo así considerablemente el tiempo de preparación de la prensa. El aparato de impresión de imágenes se puede configurar como un grabador de superficie plana o como un grabador de tambor, con el miembro imprimible montado en la superficie cilíndrica exterior o interior del tambor. Ejemplos de aparatos de impresión de imágenes útiles disponibles son los modelos de filmadoras Creo Trendsetter[®] disponibles de Creo Corporation (una filial de Eastman Kodak Company, Burnaby, Columbia Británica, Canadá) que contiene diodos láser que emiten radiación en el infrarrojo cercano a una longitud de onda de 830 nm. Otras fuentes de impresión de imágenes útiles incluyen la Platesetter Crescent 42T que opera a una longitud de onda de 1.064 nm y la Platesetter Screen PlateRite serie 4300 o serie 8600 (disponible de Screen, Chicago, IL). Otras fuentes útiles de radiación incluyen las prensas de impresión de imágenes directas que se pueden usar para imprimir imágenes a un elemento cuando está conectado al cilindro de plancha de impresión. Un ejemplo de una prensa adecuada impresión de imágenes directa incluye la prensa Heidelberg SM74-DI (disponible de Heidelberg, Dayton, OH). La impresión de imágenes generalmente se lleva a cabo por impresión digital y directa de imágenes, es decir, impresión de imágenes "ordenador a plancha".

La impresión de imágenes del elemento imprimible produce un elemento impreso con imágenes que comprende una imagen latente de regiones con imágenes (expuestas) y sin imágenes (no expuestas).

- 55 Los reveladores que contienen un elevado pH y un disolvente orgánico son útiles para el procesamiento de los elementos imprimibles de la presente invención. Un trabajador cualificado sabrá cómo elegir el revelador adecuado para este propósito.

5 Para elementos imprimibles de trabajo en positivo impresos de imágenes, el revelado elimina las regiones expuestas de una o más capas, por ejemplo, la capa exterior y las capas subyacentes (incluida la capa interior), y expone la superficie hidrófila del sustrato de esta invención. Las regiones expuestas (o impresas con la imagen) de la superficie hidrófila del sustrato repelen la tinta mientras que las regiones no expuestas (sin impresión de imágenes) de la capa exterior que aceptan tinta. Los elementos impresos con imágenes se revelan generalmente usando condiciones de procesamiento convencionales.

Tras el revelado, el elemento impreso con imágenes se puede lavar con agua y secarse de manera adecuada. El elemento seco también se puede tratar con una disolución de engomado convencional (preferentemente goma arábiga).

10 El elemento impreso con imágenes y revelado también se puede curar en una operación de post-curado que se puede llevar a cabo para aumentar la longitud del recorrido del elemento impreso con imágenes resultante. El curado se puede llevar a cabo, por ejemplo, a una temperatura de desde 220 °C a 240 °C durante un tiempo de desde 7 a 10 minutos, o a 120 °C durante 30 minutos.

15 Se pueden aplicar una tinta litográfica y una disolución fuente a la superficie de impresión del elemento impreso con imágenes para la impresión. La tinta se absorbe por las regiones oleófilas de la capa exterior y la disolución fuente se absorbe por la superficie hidrófila (generalmente el sustrato que contiene aluminio de la presente invención) revelada por el proceso de revelado y de impresión de imágenes. La tinta entonces se transfiere a un material receptor adecuado (tal como tela, papel, metal, vidrio o plástico) para proporcionar una impresión deseada de la imagen sobre el mismo. A menudo se usa un rodillo "esterilla" intermedio para transferir la tinta desde el miembro impreso con la imagen al material receptor.

Se proporcionan los siguientes para ilustrar la práctica de la invención, pero no se tiene la intención de limitar la invención en modo alguno.

Ejemplos

Los componentes y materiales usados en los ejemplos y los métodos de análisis son los siguientes:

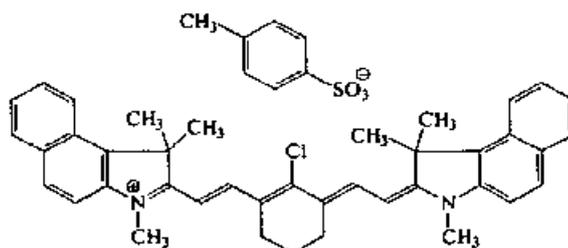
25 Ligante A representa un copolímero de N-fenilmaleimida, metacrilamida, y ácido metacrílico (40,2:34,9:24,9 % en moles).

BLO representa γ -butirolactona

DEK representa dietil- cetona.

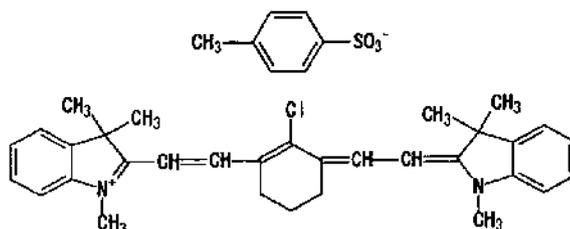
30 Violeta de etilo es C.I. 42600 (CAS 2390-59-2, $\lambda_{\text{máx}} = 596 \text{ nm}$), con una fórmula de $(p\text{-(CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_4)_3\text{C}^+\text{Cl}^-$ (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, EE.UU.).

El Tinte de IR A se obtiene de Eastman Kodak Company y tiene la siguiente estructura:



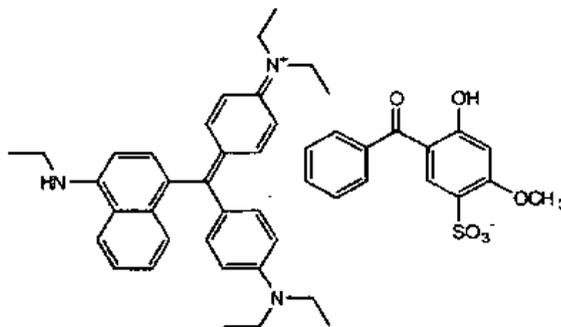
Tinte de IR A

El Tinte de IR B se obtiene de FEW Chemicals GmbH y tiene la siguiente estructura:



Tinte de IR B

D11 es un colorante que se obtiene de PCAS (Longjumeau, Francia) y tiene la siguiente estructura:



D11

- 5 P3000 es un éster de sulfonato de naftoquinonadiazida 215 del condensado de pirogalol acetona que se obtiene de PCAS (Longjumeau, Francia).

PD140A es una resina novolak (75 % *m*-cresol y 25 % *p*-cresol, Peso Molecular 7.000) que se obtiene de Borden Chemical (Louisville, KY).

PGME representa 1-metoxipropan-2-ol (también conocido como Dowanol PM).

10 Síntesis de poli(ácido vinil- fosfónico) (Polímero 1):

Se carga acetato de etilo (3.650 g) en un recipiente de reacción de 10 litros equipado con un condensador y se calienta a 70 °C. El monómero ácido vinil- fosfónico (1.950 g) se mezcla en 1.000 g de acetato de etilo. Se disuelve AIBN (52 g) en esta mezcla de monómero y la mezcla del monómero se añade gota a gota al recipiente de reacción a 70 °C durante 4 horas. Después de esta adición, la mezcla de reacción se mantiene a 70 °C durante 2 horas y luego se enfría a temperatura ambiente. El polvo blanco precipitado se separa por filtración y se lava con 1 litro de acetato de etilo para proporcionar el deseado Polímero 1.

Síntesis del copolímero de ácido vinil- fosfónico y ácido metacrílico (Polímero 2):

- 20 Se carga acetato de etilo (3.650 g) en un recipiente de reacción de 10 litros equipado con un condensador y se calienta a 70 °C. El monómero ácido de vinil- fosfónico (390 g) y el ácido metacrílico (1.243 g) se mezclan con acetato de etilo (1.000 g). Se disuelve AIBN (52 g) en esta mezcla de monómero y la mezcla del monómero se añade gota a gota al recipiente de reacción a 70 °C durante 4 horas. Después de esta adición, la mezcla de reacción se mantiene a 70 °C durante 2 horas y luego se enfría a temperatura ambiente. El polvo blanco precipitado se separa por filtración y se lava con 1 litro de acetato de etilo para proporcionar el deseado Polímero 2.

Síntesis de la Resina Acrílica 1:

- 25 En un matraz de 10 litros equipado con un agitador, un condensador y un embudo decantador se añaden 2.990 g de N,N-dimetilacetamida que se calienta entonces a 90 °C. Bajo una atmósfera de nitrógeno, se añaden gota a gota al matraz durante 2 horas una mezcla de 740,5 g de N-fenilmaleimida, 1.001 g de metacrilamida, 368 g de ácido metacrílico, 643 g de acrilonitrilo, 203,6 g de Phosmer M (Unichemical), 222,5 g de estireno, 10,6 g de AIBN, 16 g de *n*-dodecilmercaptano, y 2.670 g de N,N-dimetilacetamida. A la mezcla se añaden 5,3 g de AIBN y se calienta a 100 °C y se agita durante 4 horas. Durante la reacción, se añaden 5.3 g de AIBN a intervalos de 1 hora. Después de la reacción, la mezcla se enfría a 60 °C y se vierte en 50 litros de agua. El sólido resultante se filtra, se lava y se seca a 60 °C durante 24 horas a vacío para proporcionar 2.873 g de la deseada Resina Acrílica 1 (rendimiento del 90 %).

Las disoluciones acuosas de post-tratamiento se preparan con diferentes cantidades de concentraciones de polímero de capa intermedia y de ion aluminio, tal como se muestra en la TABLA I mostrada a continuación.

TABLA I

Disolución de post-tratamiento	Polímero	Concentración de polímero	Concentración de Al ⁺³ (g/l)*
1	1	0,5	0,005
2	1	0,5	0,020
3	1	1,0	0,010
4	1	1,0	0,040
5	2	0,5	0,005
6	2	0,5	0,020
7	2	1,0	0,010
8	2	1,0	0,040
9	1	0,5	0,000
10	1	1,0	0,000
11	2	0,5	0,000
12	2	1,0	0,000

*Al⁺³ añadido como Al₂(SO₄)₃·16 H₂O. Las concentraciones de Al⁺³ se calculan como Al⁺³ (g/l) = 2 x M (Al⁺³)/M (Al₂(SO₄)₃·16H₂O)

5 Ejemplos Comparativos y de la Invención

Se preparan sustratos que contienen aluminio a partir de una lámina de aluminio de Ra 0,50 µm que se desengrasa usando hidróxido de sodio y se granula electrolíticamente en clorhídrico al 20 %. Entonces se anodiza a 2 A/dm² usando ácido sulfúrico al 20 %, se lava y se seca. Se obtiene una capa de óxido de 2,7 g/m². Los sustratos resultantes se sumergen en las disoluciones individuales acuosas de post-tratamiento mostradas en la TABLA I a 60 °C durante 10 segundos. De esta manera se obtienen los doce diferentes sustratos tratados que se usan en los Ejemplos 1-8 y en los Ejemplos Comparativos 1-4 usando las disoluciones acuosas de post-tratamiento mostradas en la TABLA II.

TABLA II

Substrato	Disolución acuosa de post-tratamiento
Ejemplo 1	1
Ejemplo 2	2
Ejemplo 3	3
Ejemplo 4	4
Ejemplo 5	5
Ejemplo 6	6
Ejemplo 7	7
Ejemplo 8	8
Ejemplo Comparativo 1	9
Ejemplo Comparativo 2	10
Ejemplo Comparativo 3	11
Ejemplo Comparativo 4	12

15 Se prepara un litro de una disolución de Polímero 2 (0,5 g/l) y de ion aluminio (+3) (0,02 g/l) y se calienta a 60 °C para hacer una disolución de capa intermedia (Disolución A) con un pH de 2,80 y conductividad de 0,58 mS/cm.

Se prepara una disolución de reposición A de Polímero 2 con 20 g/l de Polímero 2 (Reposición A). Se prepara una Disolución de Reposición B con 45 g/l de Al^{+3} .

5 La plancha de aluminio se trata de forma continua antes de aplicar la capa intermedia tal como se describe anteriormente. La plancha se mueve a 30 m/minuto. El sustrato de aluminio se sumerge de forma continua en la Disolución A, mientras que la Disolución A se repone con la Disolución de Reposición A a 0,3 litros/min, con la Disolución de Reposición B a 0,02 litros/min, y con agua desionizada a 13 litros/min. La cantidad de agua desionizada se ajusta mientras se mantiene la Disolución A a un pH entre 2,7 y 2,9 y la conductividad entre 0,50 y 0,70 mS/cm.

10 Los sustratos de aluminio se ensayan a 0 min (inicio del tratamiento, Ejemplo 9), a una hora después del inicio del tratamiento (Ejemplo 10), y a 3 horas después del inicio de tratamiento (Ejemplo 11). Los resultados de los tres Ejemplos de la Invención se muestran en la siguiente TABLA III.

TABLA III

	pH	Conductividad (mS/cm)	Sustrato
Inicio (0 min)	2,80	570	Ejemplo 9
1 hora después	2,82	550	Ejemplo 10
3 horas después	2,81	555	Ejemplo 11

15 Se prepara una formulación de revestimiento de capa interior usando los componentes mostrados en la TABLA IV mostrada a continuación.

TABLA IV

Componente	Cantidad (g)
Metil etil cetona	47,28
Propilenglicol 1-monoetil éter	28,37
γ -Butirolactona	9,46
Agua	9,46
Resina Acrílica 1	3,95
Tinte de IR A	0,50
Tinte de IR B	0,40
D11	0,10
Paintad 19	0,05

Se prepara una formulación de revestimiento de capa superior usando los componentes mostrados en la siguiente TABLA V.

20

TABLA V

Componente	Cantidad (g)
Metil isobutil cetona	66,32
Acetona	19,00
Propilenglicol 1-monoetil éter 2-acetato	9,50
Resina SMA (PM medio 2.000*	4,93
BOH-M	0,02
Paintad 19	0,05

*La resina SMA es un copolímero de estireno y anhídrido maleico (relación molar de 1: 1).

- 5 Se preparan elementos imprimibles de trabajo en positivo por revestimiento de la formulación de revestimiento de la capa inferior, usando un aplicador de rodillo, sobre un sustrato que contiene aluminio y se seca durante 2 minutos a 100 °C. La formulación de revestimiento de la capa superior se reviste entonces sobre la capa inferior seca y se seca durante 2 minutos a 100 °C. Los pesos de los revestimientos de las capas inferior y superior son 1,5 g/m² y 0,5 g/m², respectivamente.

Se prepara un revelador alcalino mezclando los componentes indicados en la TABLA VI mostrada a continuación.

TABLA V

Componente	Cantidad (g)
Agua desionizada	700
Monoetanolamina	10
Dietanolamina	30
Pelex NBL (KAO Corporation)	200
Alcohol bencilo	60

- 10 El pH y la conductividad del revelador son 11,5 y 1,2 mS/cm, respectivamente.

Los elementos imprimibles preparados se exponen usando una impresora de imágenes PTR4300 (Dainippon Screen) a 150 mJ/cm². Se revelan en el revelador citado que se ha sido diluido 5 veces en un procesador comercial P-131OX (Kodak Polychrome Graphics), a 30 °C durante 15 segundos y entonces se trata con la goma de acabado PF2 (Kodak Polychrome Graphics en una dilución de 1+1,5) para proporcionar las planchas de impresión litográfica.

- 15 Se lleva a cabo una prueba de impresión usando los siguientes métodos y condiciones de impresión:

Máquina de impresión: R-201 (Man Roland),

Tinta: Space color, Fusion G Magenta (Dai Nippon Ink and Chemical)

Disolución fuente: NAI 08 W (Dai Nippon Ink and Chemical) y 1 % alcohol isopropílico al 1%

Ensayo de nivel de agua limitado:

- 20 Todas las planchas de impresión ensayadas se usan para imprimir a un nivel de agua 60 (máximo: 100) usando la condición de impresión citada indicada. Las zonas de sombra de las hojas impresas se conectan usando el nivel de agua bajo. Se evalúa el nivel del agua que causa las áreas de sombra están conectadas Se obtienen los resultados deseados para obtener buenas impresiones con el uso de menos agua y poca conexión.

Ensayo de la propiedad de limpieza de la tinta:

- 25 Se imprimen cinco mil hojas de papel usando las condiciones de impresión indicadas arriba. A continuación se detiene la impresión y se pone la tinta sobre la totalidad de la plancha de impresión usando un rodillo de tinta sin una disolución fuente. Después de 30 minutos, se inicia de nuevo la impresión y se proporciona disolución fuente y se elimina la tinta de las áreas sin impresión de imágenes. Se evalúa la propiedad de limpieza de la tinta (o "prueba de rodillo de tinta") mediante la determinación del número de hojas que se requieren para no mostrar tinta en las áreas de sombra y sin impresión de imágenes.
- 30

Los resultados de estas pruebas se muestran en la siguiente TABLA VII.

TABLA VII

Substrato	Ensayo de nivel de agua limitado	Ensayo de propiedad de limpieza de tinta	Comentario
Ejemplo 1	40	40	
Ejemplo 2	35	35	
Ejemplo 3	40	40	
Ejemplo 4	35	35	
Ejemplo 5	35	30	
Ejemplo 6	30	25	
Ejemplo 7	35	30	
Ejemplo 8	30	25	
Ejemplo 9	30	25	
Ejemplo 10	30	25	
Ejemplo 11	30	25	
Ejemplo Comparativo 1	50	> 100	Áreas oscuras se obturan después de sólo 100 hojas
Ejemplo Comparativo 2	55	> 100	Áreas oscuras se obturan después de sólo 100 hojas
Ejemplo Comparativo 3	50	90	
Ejemplo Comparativo 4	55	90	

5 Las planchas de impresión obtenidas de los Ejemplos 1-11 que comprenden un substrato que contiene aluminio que ha sido tratado según la presente invención muestran propiedades de impresión mejoradas en comparación con las planchas de impresión obtenidas de los Ejemplos Comparativos 1 a 4 en donde el agua es una limitación y donde se ensaya la propiedad de la limpieza de la tinta. Esto demuestra que controlando las concentraciones de polímero y de Al^{+3} durante el tratamiento del substrato que contiene aluminio dentro de las concentraciones objetivo elegidas se proporcionan una capacidad de impresión y propiedades de limpieza de tinta mejoradas ya que el substrato altamente hidrófilo repele la tinta en gran medida.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método de preparar un substrato que contiene aluminio, comprendiendo dicho método:
- 5 tratar una superficie de soporte de aluminio con una capa de óxido anódico, con una disolución acuosa de post-tratamiento que comprende un polímero derivado del ácido vinil-fosfónico y una sal de Al^{+3} , en donde la concentración de dicho polímero se mantiene en dicha disolución de post-tratamiento a una concentración de dentro de $\pm 50\%$ de una concentración objetivo de polímero de desde $1,5 \times 10^{-4}$ a 1,5 moles de grupos de ácido fosfónico por litro, y la concentración de Al^{+3} se mantiene en dicha disolución de post-tratamiento a una concentración de dentro de $\pm 50\%$ de la concentración objetivo de Al^{+3} dentro del intervalo de desde 1×10^{-6} a 1×10^{-1} moles/litro,
- 10 siendo dicha etapa de tratamiento suficiente para depositar al menos 3×10^{-6} moles de grupos de ácido fosfónico por m^2 de dicho soporte.
- 2.- El método de la reivindicación 1 en donde, durante dicha etapa de tratamiento, la concentración de dicho polímero se mantiene en dicha disolución de post-tratamiento a una concentración de dentro de $\pm 15\%$ de la concentración objetivo del polímero dentro del intervalo de desde 1×10^{-3} a 1×10^{-1} moles de grupos de ácido fosfónico por litro
- 15 3.- El método de la reivindicación 1 ó 2 en donde, durante dicha etapa de tratamiento, la concentración de Al^{+3} se mantiene en dicha disolución de post-tratamiento a una concentración de dentro de $\pm 15\%$ de la concentración objetivo de Al^{+3} dentro del intervalo de desde 1×10^{-5} a 1×10^{-3} moles/litro.
- 4.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde dicho polímero es un homopolímero derivado del ácido vinil- fosfónico o un copolímero derivado del ácido vinil- fosfónico y del ácido (met)acrílico.
- 20 5.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde la relación molar de grupos de ácido fosfónico a iones Al^{+3} en dicha disolución de tratamiento es de 1.000:1 a 1:10, y dicha disolución de post-tratamiento tiene un pH de 1,5 a 7.
- 6.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en donde la concentración objetivo de dicho polímero se mantiene en dicha disolución de post-tratamiento reponiendo dicha disolución de post-tratamiento con una o más disoluciones de reposición, cada una a una velocidad dada, para mantener, aumentar o disminuir la concentración de polímero, la concentración de Al^{+3} , o las concentraciones de ambos.
- 25 7.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en donde la concentraciones de polímero y de Al^{+3} se mantienen reponiendo dicha disolución de post-tratamiento con disoluciones separadas de reposición que contienen polímero y Al^{+3} , respectivamente.
- 30 8.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en donde dichas concentraciones objetivo de aluminio y de polímero, $[Al^{+3}]_1$ y $[polímero]_1$, respectivamente, se miden durante dicha etapa de tratamiento y se mantienen añadiendo una o más de las siguientes disoluciones de reposición a dicha disolución de post-tratamiento a velocidades pre-determinadas:
- 35 a) una disolución con la concentración $[polímero]_1$, pero también con una concentración de iones de aluminio de 0 o substancialmente más baja que dicha $[Al^{+3}]_1$ para reducir la concentración de iones de aluminio de la disolución de post-tratamiento a dicha $[Al^{+3}]_1$,
- b) una disolución con la concentración $[polímero]_1$, pero también con una concentración de iones de aluminio substancialmente mayor que dicha $[Al^{+3}]_1$ para incrementar la concentración de iones de aluminio de la disolución de post-tratamiento a dicha $[Al^{+3}]_1$,
- 40 c) una disolución con dicha $[Al^{+3}]_1$, pero también con una concentración de polímero substancialmente mayor que dicha $[polímero]_1$ para aumentar la concentración de polímero de la disolución de post-tratamiento a dicha $[polímero]_1$.
- 9.- El método de cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8 en donde dicho soporte se ha anodizado previamente con ácido sulfúrico.
- 45 10.- El método de cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9 en donde dicho soporte tiene una capa de óxido anódico a un consumo de al menos $0,3 \text{ g/m}^2$.

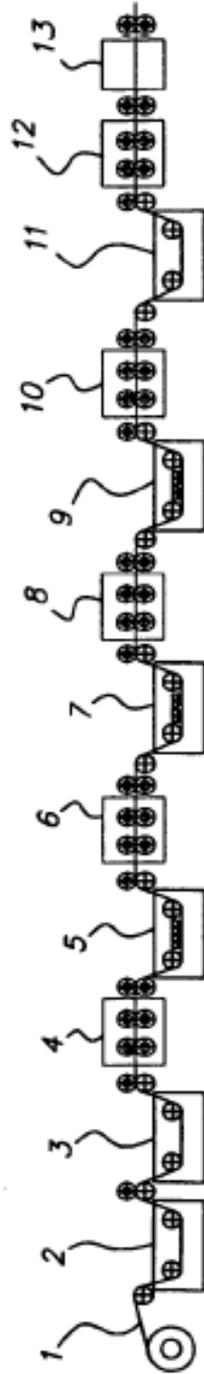


Figura 1