



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 956**

51 Int. Cl.:  
**G03F 7/029** (2006.01)  
**G03F 7/031** (2006.01)  
**C07F 9/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08750299 .3**  
96 Fecha de presentación : **15.05.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2153280**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2010**

54 Título: **Un precursor para planchas de impresión litográfica.**

30 Prioridad: **25.05.2007 EP 07108955**  
**25.05.2007 US 940101 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.07.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.07.2011**

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

72 Inventor/es: **Venneman, Jan;**  
**Hendrikx, Peter;**  
**Callant, Paul y**  
**Williamson, Alexander**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

**ES 2 362 956 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Un Precursor para Planchas de Impresión Litográfica.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un precursor para planchas de impresión litográfica que comprende una capa de registro de imagen, siendo dicha capa de registro de imagen fotopolimerizable después de su exposición a la luz actínica y conteniendo una mezcla de sensibilizadores. La invención se refiere también a un método para la elaboración de una plancha de impresión.

**Antecedentes de la Invención**

En la impresión litográfica, una denominada copia maestra de impresión tal como una plancha de impresión se monta sobre un cilindro de la prensa de impresión. La copia maestra porta una imagen litográfica sobre su superficie y se obtiene una copia impresa mediante la aplicación de tinta a dicha imagen y después transfiriendo la tinta desde la copia maestra a un material receptor, que es por lo general papel. En la denominada impresión litográfica "en húmedo" convencional, la tinta así como una disolución fuente acuosa (también denominada líquido humectante) se suministran a la imagen litográfica que consiste en zonas oleófilas (o hidrófobas, es decir que aceptan de tinta, que repelen agua) así como zonas hidrófilas (u oleófilas, es decir que aceptan agua, que repelen tinta). En la denominada impresión 'driográfica', la imagen litográfica consiste en zonasceptoras de tinta y zonas adhesivas para la tinta (que repelen la tinta) y durante la impresión driográfica, sólo se suministra tinta a la copia maestra.

Las copias maestras de impresión se obtienen por lo general por medio del denominado método de ordenador a película (CtF) donde diversas etapas de pre-impresión como selección de la fuente, el escaneo, la separación de color, el tramado, el reventado ("trapping"), el diseño y la imposición se completan digitalmente y cada selección de color se transfiere a una película de artes gráficas mediante el uso de una fotocomponedora. Después del procesamiento, la película se puede utilizar como una máscara para la exposición de un material de formación de imágenes denominado precursor de plancha y después del procesamiento de la plancha, se obtiene una plancha de impresión que se puede utilizar como una copia maestra. Desde alrededor de 1995, el denominado método "de ordenador a plancha" (CtP) ha adquirido mucho interés. Este método, también denominado "directo a plancha", elude la creación de la película puesto que el documento digital se transfiere directamente a un precursor de plancha por medio de una denominada filmadora de planchas. Un precursor de plancha para CtP se denomina con frecuencia plancha digital.

Las planchas digitales se pueden dividir a grosso modo en tres categorías: (i) planchas de plata, que trabajan de acuerdo con el mecanismo de transferencia por difusión de sales de plata; (ii) planchas de fotopolímeros que contienen una composición fotopolimerizable que se endurece después de su exposición a la luz y (iii) planchas térmicas de las cuales de desencadena el mecanismo de formación de imágenes por medio de calor o por medio de conversión de luz en calor. Las planchas térmicas son sensibilizadas principalmente por láseres infrarrojos que emiten a 830 nm o 1064 nm.

Las planchas fotopoliméricas típicas son sensibilizadas por luz visible, principalmente por la exposición a un láser de Ar (488 nm) o un láser FD-YAG (532 nm).

La disponibilidad a gran escala de diodos láser azul o violeta de bajo coste, desarrollados originalmente para el almacenamiento de datos por medio de DVD, ha posibilitado la producción de filmadoras de planchas que funcionan a una longitud de onda más corta.

Más específicamente, se han realizado láseres semiconductores que emiten de 350 a 450 nm mediante el uso de un material de InGaN. Una ventaja de las filmadoras de planchas violeta, en comparación con las filmadoras de planchas de luz visible, son las condiciones de luz de seguridad mejoradas. Los diodos láser, que emiten luz violeta con una longitud de onda de alrededor de 405 nm ( $\pm 15$  nm) son en la actualidad los diodos láser violeta, asequibles comercialmente, más importantes.

Las planchas fotopoliméricas por lo general contienen un monómero polimerizable, un aglutinante, un fotoiniciador y un tinte sensibilizador. En los documentos EP-A 985 683, EP-A 1 048 982 y EP-A 1 070 990 se describe una composición que comprende un compuesto de titanoceno como fotoiniciador y tintes específicos como sensibilizadores para el intervalo de longitud de onda de 350 a 450 nm. El documento EP-A 1 035 435 describe un derivado de 1,3-dihidro-1-oxo-2H-indeno como tinte sensibilizador. Una amplia gama de tintes para el intervalo de longitud de onda de 300 a 1200 nm se describe en el documento EP-A 1 091 247.

Para posibilitar tiempos de exposición cortos con los diodos láser azul o violeta asequibles comercialmente, que dan como resultado un mayor rendimiento (es decir mayor número de precursores de planchas de impresión que pueden ser expuestos en un intervalo de tiempo dado) existe la necesidad de incrementar la sensibilidad de las

composiciones fotopolimerizables sensibles al violeta. El documento EP-A 1 349 006 y el documento WO2005/029187 describen una composición fotopolimerizable mediante el uso de brillantadores ópticos, p. ej. diestirilbencenos, como sensibilizadores, adecuados para su exposición con diodos láser violeta. En el documento EP-A 1 621 928, se describe una composición que es fotopolimerizable después de la absorción de luz en el intervalo de longitud de onda de 300 a 450 nm, la composición que comprende un aglutinante, un compuesto polimerizable, un sensibilizador y un fotoiniciador, donde el sensibilizador es un compuesto de fluoreno conjugado a través de un enlace doble o triple con un grupo aromático o heteroaromático. Asimismo en los documentos EP-A 1 591 242 y 1 688 792, se describen diestirilbencenos como sensibilizadores eficaces para el intervalo de longitud de onda de 300 a 450 nm.

Las composiciones fotopolimerizables descritas en el documento EP-A 1 349 006, el documento WO2005/029187 y el documento EP-A 1 621 928 tienen una sensibilidad suficientemente alta para posibilitar la exposición con luz violeta que tiene una densidad de energía, medida en la superficie de la plancha, de  $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  o menor.

Un problema asociado a los sensibilizadores citados anteriormente puede ser el comportamiento de cristalización crítico de la capa fotopolimerizable. La formación de cristales puede disminuir localmente la eficacia de la polimerización, dando como resultado zonas en las partes reflejadas del precursor parcialmente o completamente eliminadas durante el revelado. Puesto que estas zonas pueden no tomar la tinta suficientemente durante la impresión, se puede obtener una calidad de impresión mala, a veces inaceptable. La aparición de estos defectos de cristalización se puede hacer más pronunciada cuando el precursor para planchas de impresión es almacenado antes de su exposición y revelado, es decir la estabilidad de almacenamiento del precursor es escasa.

Para evitar la aparición de la cristalización del sensibilizador el documento WO2005/029187 propone el uso de un sensibilizador que tiene una solubilidad en metiletilcetona (MEK) de al menos  $15 \text{ g}/\text{kg}$  medida a  $20^\circ\text{C}$ . Los sensibilizadores altamente preferidos de acuerdo con el documento WO2005/029187 son los diestirilbencenos que tienen sustituyentes ramificados en los anillos de benceno. Sin embargo, los precursores para planchas de impresión que comprenden estos sensibilizadores aún pueden tener una escasa estabilidad de almacenamiento, que puede dar como resultado planchas de impresión que tienen una escasa calidad de impresión debido a los defectos de cristalización.

### Compendio de la Invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar precursores para planchas de impresión litográficas que comprenden una capa de registro de imagen que es fotopolimerizable después de su exposición a luz actínica, caracterizado porque dicho precursor tiene una muy buena estabilidad de almacenamiento, una alta sensibilidad y proporciona después de su exposición y revelado planchas de impresión con excelentes propiedades litográficas.

Otro objeto es proporcionar un método para la elaboración de una plancha de impresión donde se utiliza un láser que emite luz actínica que tiene preferiblemente una densidad de energía, medida sobre la superficie de la plancha, de  $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  o menor y da como resultado planchas de impresión con excelente calidad de impresión.

El primer objeto de la invención se realiza proporcionando un precursor para planchas de impresión litográfica que comprende una capa de registro de imagen, comprendiendo dicha capa de registro de imagen una mezcla de sensibilizadores como se define en la reivindicación 1. Las realizaciones adicionales preferidas se describen en las reivindicaciones dependientes.

El segundo objeto de la invención se realiza por medio de un método para la elaboración de una plancha de impresión que comprende la etapas de (i) proporcionar un precursor para planchas de impresión litográfica como se define en la reivindicación 1, (ii) exponer el precursor a un láser que emite luz actínica que tiene preferiblemente una densidad de energía, medida en la superficie de la plancha, de  $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  o menor, (iii) precalentar opcionalmente el precursor expuesto y (iv) revelar el precursor expuesto. Las realizaciones adicionales preferidas se describen en las reivindicaciones dependientes.

### Breve Descripción de los Dibujos

La FIGURA 1 ilustra cómo se mide la Anchura de la Zona MetaEstable (MSZW) de una disolución de un sensibilizador o una mezcla de sensibilizadores en la presente solicitud.

### Descripción Detallada de la Invención

El precursor para planchas de impresión de acuerdo con la presente invención comprende un recubrimiento sobre un soporte que tiene una superficie hidrófila. El recubrimiento comprende una capa de registro de imagen, también referida como capa fotopolimerizable, que es fotopolimerizable después de su exposición a luz actínica. El recubrimiento puede comprender adicionalmente una capa sobrecapa proporcionada en la parte superior de la capa

de registro de imagen y/o una capa intermedia, proporcionada entre el soporte y la capa de registro de imagen. La capa de registro de imagen comprende una mezcla de sensibilizadores, un fotoiniciador, al menos un compuesto polimerizable y un aglutinante. El recubrimiento puede comprender adicionalmente otros ingredientes bien conocidos en la técnica.

5

### **Mezcla de sensibilizadores**

Como se ha mencionado en los antecedentes de la invención, los sensibilizadores pueden ser caracterizados por un comportamiento de cristalización crítico en la capa fotopolimerizable. La formación de cristales puede disminuir localmente la eficacia de la polimerización dando como resultado zonas en las partes reflejadas del precursor parcialmente o completamente eliminadas durante el revelado. Puesto que estas zonas pueden no tomar suficientemente la tinta durante impresión, se puede obtener una calidad de impresión mala, a veces inaceptable.

10

Los disolventes típicos utilizados para preparar una disolución de recubrimiento de la capa fotopolimerizable son disolventes orgánicos como el 1-metoxi-2-propanol (MOP), la metilacetona (MEK), el tetrahidrofurano (THF), etc. Con frecuencia se utilizan mezclas de disolventes orgánicos, p. ej. una mezcla de MOP y MEK. Una concentración de sensibilizadores típica en la capa fotopolimerizable se encuentra entre 1,0 y 10 por ciento en peso, preferiblemente entre 2,5 y 7,5 por ciento en peso, con respecto al peso total de los ingredientes no volátiles de dicha capa de registro de imagen. En una disolución de recubrimiento de dicha capa fotopolimerizable, una concentración de sensibilizadores típica se encuentra entre 0,1 y 5,0 por ciento en peso, preferiblemente entre 0,25 y 2,5 por ciento en peso con respecto al peso total de la disolución de recubrimiento, incluyendo los disolventes orgánicos utilizados para preparar la disolución de recubrimiento. Por lo tanto los sensibilizadores adecuados son solubles en estos los disolventes orgánicos en el intervalo de concentración indicado. Por ejemplo, el documento W02005/029187 describe sensibilizadores de los cuales la solubilidad en MEK se encuentra por encima de 15 g/kg, medida a 20°C.

15

20

25

Sin embargo, durante la preparación del precursor para planchas de impresión, después de proporcionar la capa fotopolimerizable sobre el soporte o una capa intermedia opcional y antes de proporcionar la capa sobrecapa opcional sobre dicha capa fotopolimerizable, se lleva a cabo por lo general una etapa de secado a temperaturas elevadas, tales como p. ej. entre 80°C y 100°C. Durante esta etapa de secado, el disolvente o los disolventes orgánicos se evapora o evaporan, dando como resultado un aumento de la concentración de los sensibilizadores en la capa fotopolimerizable. Por otra parte, si se utilizan dos o más disolventes orgánicos diferentes con diferentes puntos de ebullición, la composición de la mezcla disolvente puede cambiar durante la etapa de secado. Este aumento de concentración del sensibilizador y/o el cambio en la composición de la mezcla disolvente durante la etapa de secado puede inducir la cristalización del sensibilizador en la capa fotopolimerizable.

30

35

Tal cristalización del sensibilizador puede ocurrir también en depósitos de la capa fotopolimerizable sobre los rodillos de guía del aparato de recubrimiento. Tales cristales, presentes sobre los rodillos de guía del aparato de recubrimiento, pueden inducir o potenciar la nucleación y/o acelerar la cristalización del sensibilizador en la capa fotopolimerizable.

40

El hecho de que los problemas asociados con los fenómenos de cristalización descritos puede hacerse visible solo después del envejecimiento del precursor para planchas de impresión, puede indicar que los núcleos se forman en la capa fotopolimerizable de un precursor recién preparado, y que estos núcleos pueden crecer y formar cristales más grandes durante el almacenamiento del precursor. Estos fenómenos pueden depender de las condiciones de almacenamiento, es decir de la temperatura y la humedad, del precursor.

45

Lo anterior indica que la cristalización, o la formación de núcleos, se puede producir durante la preparación del precursor, de manera probable durante el secado de la capa fotopolimerizable aplicada como recubrimiento. Los tiempos de secado se encuentran por lo general entre 10 y 80 segundos. Teniendo en cuenta que especialmente al final de la etapa de secado, debido a una concentración siempre creciente del sensibilizador, el comportamiento de cristalización se vuelve más y más crítico, el tiempo crítico durante el cual la se puede inducir la cristalización, puede encontrarse por lo general entre 10 y 30 segundos.

50

El comportamiento de cristalización en un disolvente concreto a una temperatura concreta está influido por la solubilidad del sensibilizador en ese disolvente concreto a esa temperatura concreta. Sin embargo, los fenómenos cinéticos pueden jugar también un papel importante, especialmente cuando las condiciones de cristalización críticas se producen en un marco de tiempo limitado, como en la etapa de secado descrita anteriormente. Si las cinéticas de cristalización son lentas, puede ocurrir que no tenga lugar la cristalización, ni siquiera cuando la concentración de los sensibilizadores se sitúe por encima de la solubilidad del sensibilizador en el disolvente concreto, esto es, se produzca la sobresaturación.

60

Las cinéticas de cristalización de los compuestos en los disolventes concretos y el grado en el que se puede producir la sobresaturación de estos compuestos en los disolventes concretos se puede investigar por medio de la evaluación de la Zona MetaEstable de una disolución concreta. Estas clases de investigaciones son conocidas en la

técnica, especialmente en la técnica de la ingeniería química en la que p. ej. se optimiza el tamaño de cristal de los compuestos sintetizados en los disolventes concretos. Véase por ejemplo Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Crystallization and Precipitation", J.W. Mullin.

5 Existen varios modos para investigar la Zona MetaEstable de una disolución. En estas investigaciones, una disolución se somete a uno o más ciclos de refrigeración y calentamiento donde se determinan las temperaturas a las cuales tienen lugar la nucleación (durante los ciclos de refrigeración) y la solubilización (durante los ciclos de calentamiento). Estas mediciones se realizan por lo general a diferentes concentraciones de la disolución.

10 En la presente solicitud la Zona MetaEstable de las soluciones de un sensibilizador y/o una mezcla de sensibilizadores se midieron con tecnología Lasentec<sup>®</sup> FBRM<sup>®</sup>, de Mettler Toledo. En este marco experimental, se utiliza una Sonda Lasentec<sup>®</sup> en un reactor Labmax<sup>®</sup> de 2 litros automático, ambos de Mettler Toledo. En una investigación típica, la disolución se enfría a un ritmo controlado (°C/min.). A una cierta temperatura, la sonda detecta la nucleación y mantiene la disolución a esa temperatura a medida que prosigue la cristalización. Una vez completada la cristalización, la disolución se somete a un calentamiento controlado (°C/min) hasta que la sonda detecta la temperatura a la cual la disolución de los cristales es casi completa. De nuevo, la disolución se mantiene a esa temperatura hasta que se disuelven todos los cristales. Tales ciclos de refrigeración y calentamiento se realizan para diferentes concentraciones de la disolución. Todas las acciones, es decir la realización de los ciclos de refrigeración y calentamiento, la dilución de la disolución, el almacenamiento y el análisis de los datos se realizan automáticamente por medio del marco experimental utilizado.

20 Todas las investigaciones se realizaron en una disolución de sensibilizador en 1-metoxi-2-propanol, puesto que este disolvente de recubrimiento típico tiene un elevado punto de ebullición (120°C) y, como se ha descrito antes, de manera probable determinará el comportamiento de cristalización al final de la etapa de secado del recubrimiento fotopolimerizable.

25 Los datos obtenidos para cada disolución investigada de un sensibilizador o de una mezcla de sensibilizadores se pueden representar como en la Figura 1. En la Figura 1, la curva S es la curva de solubilidad y la curva N la curva de nucleación. Estas curvas delimitan tres regiones que caracterizan la disolución como una función de la concentración y la temperatura: la Zona No Saturada (USZ), una zona estable donde la disolución es insaturada (el sensibilizador está completamente disuelto); una Zona Inestable (UZ), donde se produce la cristalización; y una Zona MetaEstable (MSZ) donde la disolución es sobresaturada pero donde no se produce cristalización. La Anchura de la Zona MetaEstable (MSZW), expresada en °C, a una temperatura dada, es la anchura de la Zona Metaestable (MSZ) partiendo de la curva S a esa temperatura dada. Puesto que la MSZW depende de las velocidades de refrigeración y de calentamiento, estas velocidades fueron idénticas para todas las soluciones investigadas, es decir 0,2°C/min. Si la velocidad de refrigeración fuera infinitamente lenta, la curva nucleación coincidiría prácticamente con la curva de solubilidad y no se detectaría la Zona MetaEstable.

40 Una alta MSZW de una disolución indica que puede existir una alta sobresaturación antes de que se produzca la nucleación. Remitiéndose al procedimiento de secado de la capa fotopolimerizable descrita antes, una disolución de un sensibilizador o una mezcla de sensibilizadores caracterizada por una alta MSZW, puede dar como resultado el aplazamiento o incluso la ausencia de nucleación durante el secado.

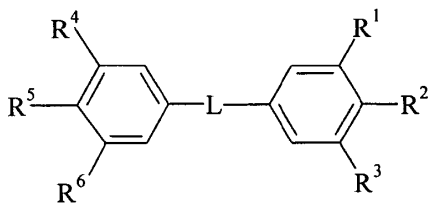
45 Un sensibilizador adecuado en primer lugar debe proporcionar una sensibilidad suficientemente alta al precursor para planchas de impresión para una exposición a luz actínica. Por lo tanto, en la técnica anterior se ha realizado una selección de sensibilizadores basándose en las características de absorción y la eficacia para iniciar la polimerización. Sin embargo, una disolución de tales sensibilizadores eficaces puede estar caracterizada por una MSZW, que puede ser desventajosa con respecto al comportamiento de cristalización, como se ha explicado antes.

50 Se ha encontrado que las soluciones de una mezcla de sensibilizadores están caracterizadas por una mayor solubilidad y MSZW en comparación con las de las soluciones de los sensibilizadores individuales. De este modo, por medio del uso de mezclas de sensibilizadores, la solubilidad y la MSZW de la disolución de sensibilizador se pueden optimizar para un comportamiento de cristalización mínimo o nulo de los sensibilizadores en la capa fotopolimerizable.

55 Se ha encontrado que un precursor para planchas de impresión litográfica que comprende una capa de registro de imagen, siendo dicha capa de registro de imagen fotopolimerizable después de su exposición a la luz actínica y conteniendo una mezcla de sensibilizadores caracterizado porque dicha mezcla de sensibilizadores tiene una solubilidad en 1-metoxi-2-propanol a 80 °C de al menos 30 % en peso y preferiblemente una Anchura de la Zona MetaEstable (MSZW) medida a una velocidad de refrigeración de 0,2°C por minuto de al menos 8,5°C, es menos susceptible a los fenómenos de cristalización, dando como resultado una vida útil mejorada a la vez que la sensibilidad del precursor no resulta afectada de manera adversa. Después de la exposición y el revelado de dicho precursor, se obtiene una plancha de impresión con propiedades litográficas excelentes.

60

De acuerdo con una realización preferida, la mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la presente invención comprende sensibilizadores diferentes de acuerdo con la fórmula I,

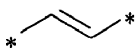


Formula I

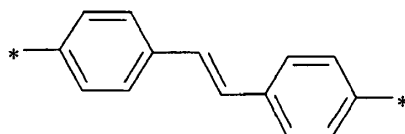
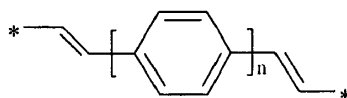
donde

5 R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido opcionalmente, un grupo alcoxi sustituido opcionalmente, un grupo ciano, un átomo de halógeno, un grupo dialquilamino; un grupo alquilarilamino o un grupo diarilamino;

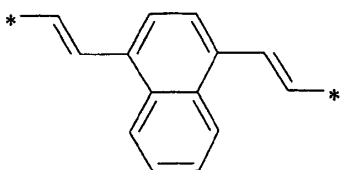
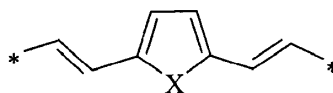
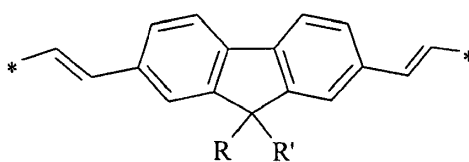
L es un grupo conector divalente sustituido opcionalmente seleccionado de la lista que consiste en:



10



15



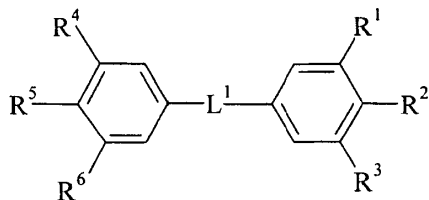
;

20

n es un número entero de 0 a 2;  
X representa S, O o NR<sup>X</sup>;

\* representa las posiciones de unión del grupo conector L a los grupos fenilo de Fórmula I;  
R, R' y R<sup>x</sup> representan un grupo alquilo sustituido opcionalmente.

En una realización más preferida la mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la presente invención comprende sensibilizadores diferentes de acuerdo con la fórmula II,



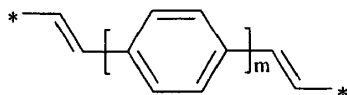
Formula II

5

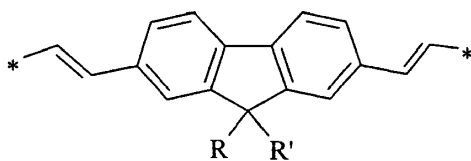
donde

R<sup>1 a 6</sup> tienen el mismo significado que en la Fórmula I;

L<sup>1</sup> es un grupo conector divalente sustituido opcionalmente seleccionado de la lista que consiste en:



10



m es 1 o 2, muy preferiblemente m es 1.

R y R' tienen el mismo significado que en la Fórmula I;

\* representa las posiciones de unión del grupo conector L<sup>1</sup> a los grupos fenilo de Fórmula II

15

El grupo alquilo referido, también el grupo alquilo presente en los grupos alcoxi, significa todas las variantes posibles para cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir para tres átomos de carbono: n-propilo y i-propilo; para cuatro átomos de carbono: n-butilo, i-butilo, sec-butilo y t-butilo; etc.

20

Los grupos alquilo y alcoxi referidos pueden estar sustituidos por ejemplo con un halógeno, un grupo éster, un grupo éter, un grupo tioéter o un grupo hidroxilo.

Preferiblemente, R<sup>1 a 6</sup> en las Fórmulas I y II son un grupo alcoxi, más preferiblemente R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>6</sup> son grupos metoxi y R y R' son grupos alcoxi que tienen de 2 a 15 átomos de carbono, preferiblemente que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, muy preferiblemente que tienen de 4 a 10 átomos de carbono.

25

Muy preferiblemente, la mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula I y II comprende al menos un sensibilizador donde R<sup>5</sup> o R<sup>2</sup> son grupos alcoxi ramificados que tienen de 3 a 15 átomos de carbono, más preferiblemente que tienen de 4 a 10 átomos de carbono. De manera particularmente preferida, R<sup>5</sup> o R<sup>2</sup> son grupos alcoxi ramificados que comprenden un átomo de carbono asimétrico, p. ej. 2-butoxi y 1-(2-etil)hexoxi.

30

Un átomo de carbono asimétrico está caracterizado por cuatro sustituyentes diferentes en el átomo de carbono. Un sensibilizador que comprende un átomo de carbono asimétrico está caracterizado por dos estereoisómeros también referidos como enantiómeros. En la presente solicitud, un sensibilizador que comprende uno o más átomos de carbono asimétricos y por lo tanto caracterizado por dos o más estereoisómeros es referido como sensibilizador. Una mezcla de estereoisómeros de un solo sensibilizador que tiene uno o más átomos de carbono asimétricos no es una mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la presente invención. Los sensibilizadores diferentes referidos en la descripción y las reivindicaciones significan sensibilizadores que tienen cada uno una fórmula química diferente. Por ejemplo, los sensibilizadores diferentes de acuerdo con la Fórmula I o II están caracterizados cada uno, preferiblemente, por al menos un sustituyente diferente seleccionado entre R<sup>1 a 6</sup>.

35

40

Los sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula I o II donde  $R^1 = R^4$ ,  $R^2 = R^5$  y  $R^3 = R^6$  son referidos como sensibilizadores simétricos mientras que aquellos de acuerdo con la Fórmula I o II donde  $R^1 \neq R^4$  o  $R^2 \neq R^5$  o  $R^3 \neq R^6$  son referidos como sensibilizadores asimétricos. Preferiblemente, la mezcla de la presente invención comprende al menos un sensibilizador asimétrico de acuerdo con la Fórmula I o II. La cantidad de sensibilizadores asimétricos en la mezcla es preferiblemente de al menos 25, más preferiblemente al menos 35, muy preferiblemente al menos 45 por ciento en peso con respecto a la cantidad total de sensibilizadores en la mezcla.

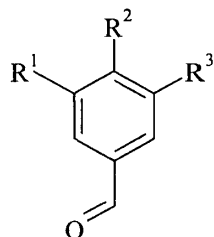
Preferiblemente la mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula I o II comprende menos de 25 por ciento en peso, más preferiblemente menos de 10 por ciento en peso, muy preferiblemente no hay sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula I o II de los cuales la solubilidad sea menor de 7,5 por ciento en peso en 1-metoxi-2-propanol a 80°C. Estos sensibilizadores poco solubles de acuerdo con la Fórmula I o II están caracterizados con frecuencia por sustituyentes altamente simétricos, p. ej.  $R^2 = R^5 =$  metoxi, 2-propoxi, 3-pentoxi, ciclopentiloxi o ciclohexiloxi.

La mezcla de sensibilizadores comprende al menos dos, más preferiblemente al menos tres sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula I o II. En vista de una preparación preferida de la mezcla de sensibilizadores, la mezcla preferiblemente comprende 3, 6, 10 o 15, muy preferiblemente 3 o 6 sensibilizadores diferentes.

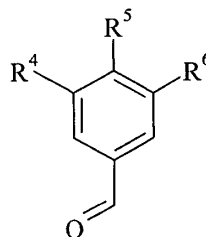
La mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la presente invención puede comprender dos o más sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula I o II que tienen el mismo grupo conector L o L<sup>1</sup> o pueden comprender dos o más sensibilizadores que tienen un grupo conector L o L<sup>1</sup> diferente.

Se puede preparar una disolución de una mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula I y II mediante la adición los sensibilizadores individuales de la mezcla a la disolución. Para este tipo de mezclas, los sensibilizadores individuales se preparan por separado, como se describe en los ejemplos.

Preferiblemente no obstante, la mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula II se prepara in situ haciendo reaccionar al menos dos aldehídos diferentes de acuerdo con las Fórmulas III y IV,

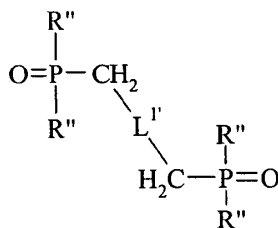


Formula III



Formula IV

con un bis-fosfonato de acuerdo con la Fórmula V,



Formula V

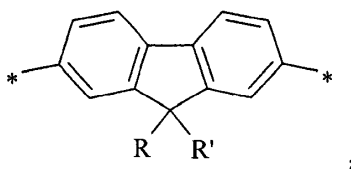
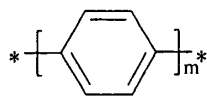
donde

$R^1$  a  $R^6$  tienen el mismo significado que en la Fórmula I;

$R''$  representa un grupo alcoxi o un grupo fenilo;

$L'$  representa un grupo conector divalente sustituido opcionalmente seleccionado de la lista que consiste en:

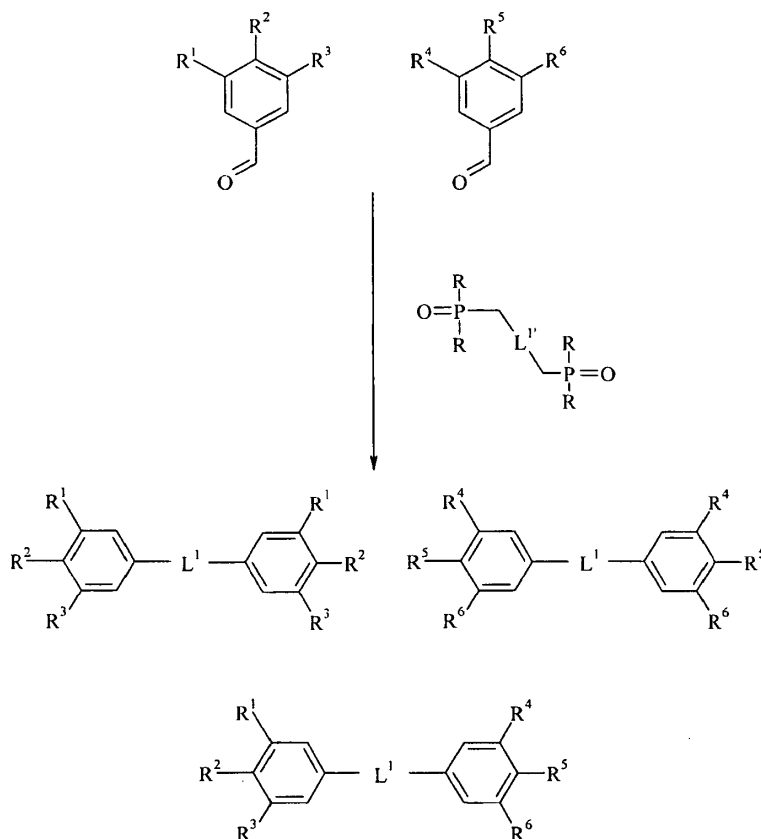




donde

- 5 m es 1 o 2, muy preferiblemente m es 1.  
R y R' representan un grupo alquilo sustituido opcionalmente.

10 Cuando se utilizan dos aldehídos diferentes de acuerdo con la Fórmula III y IV, se obtiene una mezcla de tres sensibilizadores diferentes de acuerdo con la Fórmula II: dos simétricos y un sensibilizador asimétrico, como se muestra en el esquema I.

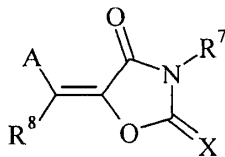


**Esquema I**

15 Cuando se utilizan tres aldehídos diferentes, se obtiene una mezcla de seis sensibilizadores diferentes de acuerdo con la Fórmula II: tres sensibilizadores simétricos y tres sensibilizadores asimétricos. Cuando se utilizan cuatro aldehídos diferentes, se obtiene una mezcla de diez sensibilizadores diferentes de acuerdo con la Fórmula II: cuatro sensibilizadores simétricos y seis asimétricos. etc.

20 Por medio de la variación de la cantidad relativa de los diferentes aldehídos, se puede ajustar la razón de los sensibilizadores diferentes en la mezcla.

En otra realización preferida, la mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la presente invención comprende los sensibilizadores de acuerdo con la fórmula VI,



Formula VI

donde

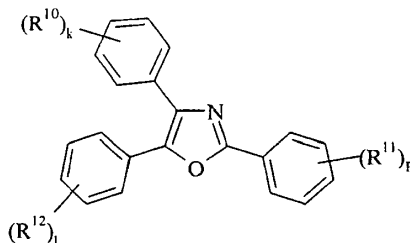
- 5 A representa un anillo aromático que puede tener un sustituyente o un heteroanillo que puede tener un sustituyente; X representa un átomo de oxígeno, átomo de azufre o N-(R<sup>9</sup>); R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo atómico no metálico monovalente; A y R<sup>8</sup> y R<sup>7</sup> y R<sup>9</sup> se pueden combinar entre sí para formar un anillo alifático o aromático.

- 10 Los ejemplos específicos de los sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula VI se describen en el documento EP-A 1 748 357 (párrafos [0028] a [0042]) y el documento EP-A 1 048 982 (párrafo [0130] a párrafo [0146]).

- 15 Como se ha descrito para los sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula I y II, los siguientes factores influyen positivamente en la preparación de una mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula VI caracterizada porque dicha mezcla tiene en 1-metoxi-2-propanol a 80°C una solubilidad de al menos 30 % en peso y preferiblemente una Anchura de la Zona MetaEstable (MSZW) de al menos 8,5°C medida a una velocidad de refrigeración y calentamiento de 0,2°C por minuto:

- mayor número de sensibilizadores diferentes en la mezcla,
- una alta solubilidad de los sensibilizadores individuales,
- estructura asimétrica del sensibilizador,
- estructura asimétrica de los sustituyentes.

- 25 En otra realización preferida, la mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la presente invención comprende los sensibilizadores de acuerdo con la fórmula VII,



Formula VII

donde

- 30 R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> se seleccionan independientemente entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo sustituido opcionalmente, un grupo arilo sustituido opcionalmente, que también puede estar fusionado, un grupo arilalquilo sustituido opcionalmente, un grupo -NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup> y un grupo -OR<sup>15</sup>, donde R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> se seleccionan independientemente entre un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, arilo o aralquilo, R<sup>15</sup> es un grupo alquilo, arilo o aralquilo opcionalmente o un átomo de hidrógeno, k, l y p son independientemente 0 o un número entero de 1 a 5.

- 35 Si uno o más de R, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> representa un grupo alquilo sustituido opcionalmente, se prefiere que el grupo alquilo esté o bien no sustituido o bien sustituido con un sustituyente seleccionado entre CN, COOR<sup>n</sup> (siendo R<sup>n</sup> hidrógeno o alquilo).

- 40 Preferiblemente, R, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> se seleccionan independientemente entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C8 y un grupo -NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, donde R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> se seleccionan preferiblemente independientemente entre átomos de hidrógeno y alquilo C1-C6.

k, l y p son preferiblemente independientemente 0 o 1.

Los derivados de oxazol de Fórmula VII donde al menos uno de  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  representa un grupo  $-NR^{13}R^{14}$  donde  $R^{13}$  y  $R^{14}$  se seleccionan preferiblemente independientemente entre átomos de hidrógeno y alquilo C1-C6, y de manera preferida especialmente  $R^{13} = R^{14} =$  alquilo C1-C6.

5 Los derivados de oxazol de acuerdo con la Fórmula VII se pueden preparar de acuerdo con procedimientos bien conocidos por los expertos en la técnica. Se hace referencia al documento DE-A-1 120 875 y al documento EP-A 129 059.

10 Como se ha descrito para los sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula I y II, los siguientes factores influyen preferiblemente en la preparación de una mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula VII caracterizada porque dicha mezcla tiene en 1-metoxi-2-propanol a 80°C una solubilidad de al menos 30 % en peso y preferiblemente una Anchura de la Zona MetaEstable (MSZW) de al menos 8,5 °C medida a una velocidad de refrigeración y calentamiento de 0,2°C por minuto:

- 15
- mayor número de sensibilizadores diferentes en la mezcla,
  - una alta solubilidad de los sensibilizadores individuales,
  - estructura asimétrica del sensibilizador,
  - estructura asimétrica de los sustituyentes  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  o  $R^{12}$ .

20 Una mezcla que comprende los sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula I o II y la Fórmula VI, o de acuerdo con la Fórmula I o II y la Fórmula VII, o de acuerdo con la Fórmula VI y la Fórmula VII, o de acuerdo con la Fórmula I y la Fórmula VI y la Fórmula VII caracterizada porque dicha mezcla tiene en 1-metoxi-2-propanol a 80°C una solubilidad de al menos 30 % en peso y preferiblemente una Anchura de la Zona MetaEstable (MSZW) de al menos 8,5°C medida a una velocidad de refrigeración de 0,2°C por minuto, también se puede utilizar en la presente invención.

25 Preferiblemente, la mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la presente invención comprende sensibilizadores, preferiblemente sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula I o II, cuyos espectros de absorción son aproximadamente idénticos, es decir la absorción máxima de los sensibilizadores diferentes que constituyen la mezcla difieren en no más de 25 nm, más preferiblemente no más de 10 nm, muy preferiblemente no más de 5 nm.

30 La cantidad total de sensibilizadores en la capa fotopolimerizable se encuentra preferiblemente entre 1 y 10 por ciento en peso, más preferiblemente entre 2,5 y 7,5 por ciento en peso con respecto a la cantidad total de ingredientes no volátiles.

### 35 **Fotoiniciador**

La capa fotopolimerizable comprende uno o más fotoiniciadores, capaces de iniciar una reacción de polimerización después de su exposición a luz actínica, preferiblemente después de su exposición a luz que tiene una longitud de onda de 300 nm a 500 nm, muy preferiblemente después de su exposición a luz que tiene una longitud de onda de 350 nm a 450 nm, cuando se utilizan combinados con la mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la presente invención.

40 Los fotoiniciadores conocidos que se pueden utilizar son: cetonas aromática, sales de onio aromáticas, peróxidos orgánicos, tiocompuestos, compuestos de hexaarilbisimidazol, compuestos éster de cetooxima, compuestos borato, compuestos de azinio, compuestos de metaloceno, compuestos éster activos y compuestos que tienen un enlace carbono-halógeno. Muchos ejemplos específicos de tales compuestos se encuentran en el documento EP-A 1 091 247 (párrafos [0068] a [0095]), el documento WO2005/111 717 (página 16 a páginas 31) y el documento EP-A 1 491 536 (párrafo [0046] a párrafo [0080]).

45 Como fotoiniciadores se utilizan preferiblemente los compuestos de hexaarilbisimidazol, los compuestos de titanoceno, los compuestos de trihalometilo o las sales de onio, más preferiblemente los compuestos de titanoceno y de hexarilbisimidazol.

50 Los compuestos de titanoceno preferidos se describen por ejemplo en el documento EP-A 1 491 536 (párrafos [66] y [67]).

55 Los fotoiniciadores particularmente preferidos son los compuestos de hexaarilbisimidazol (HABI). Los métodos de preparación de estos compuestos se describen en el documento DE 1 470 154 y su uso en las composiciones fotopolimerizables se describe en el documento EP 024 629, el documento EP 107 792, el documento US 4 410 621, el documento EP 215 453 y el documento DE 3 211 312. Los derivados preferidos son p. ej. 2,4,5,2',4',5'-hexafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-bromofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2,4-diclorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetrakis(3-metoxifenil)bisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetrakis(3,4,5-trimetoxifenil)-bisimidazol, 2,5,2',5'-tetrakis(2-clorofenil)-4,4'-bis(3,4-dimetoxifenil)bisimidazol, 2,2'-bis(2,6-diclorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-nitrofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-di-o-tolil-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-etoxifenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazole y 2,2'-bis(2,6-difluorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol.

En la presente invención se puede utilizar una mezcla de dos o más fotoiniciadores diferentes.

La cantidad del fotoiniciador por lo general oscila de 0,01 a 30 por ciento en peso, preferiblemente de 0,5 a 20 por ciento en peso, con respecto al peso total de los componentes no volátiles de la capa fotopolimerizable.

5

### **Co-iniciador**

Los co-iniciadores, como se describe en el documento EP 107 792, pueden estar presentes en la capa fotopolimerizable para aumentar adicionalmente la sensibilidad. Los co-iniciadores preferidos son los compuestos de azufre, especialmente tioles como por ejemplo 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobenzoxazol o 2-mercaptobenzimidazol. Otros co-iniciadores preferidos son politioles como los descritos en el documento WO2006/04844 y el documento WO2006/048445. Estos politioles se pueden utilizar combinados con los tioles descritos anteriormente, preferiblemente con 2-mercaptobenzotiazol.

10

15

La cantidad de co-iniciador por lo general oscila de 0,01 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 2 % en peso con respecto al peso total de los componentes no volátiles de la composición fotopolimerizable.

### **Compuestos polimerizables**

20

La capa fotopolimerizable comprende uno o más monómeros u oligómeros polimerizables. Los monómeros u oligómeros preferidos son compuestos etilénicamente insaturados. Estos compuestos que contienen un enlace doble etilénicamente insaturado tienen al menos uno, preferiblemente de 2 a 6, enlaces etilénicamente insaturados terminales.

25

Los monómeros preferidos incluyen ésteres de un ácido carboxílico insaturado (p. ej. ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, y ácido maleico) y un compuesto de un alcohol polihidroxilado alifático, tal como: diacrilato de etilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de tetrametilenglicol, diacrilato de propilenglicol, diacrilato de neopentilglicol, triacrilato de trimetilolpropano, tri(acriloiloxipropil)éter de trimetilolpropano, triacrilato de trimetiloetano, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de 1,4-ciclohexanodiol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de dipentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de sorbitol, tetraacrilato de sorbitol, pentaacrilato de sorbitol, hexaacrilato de sorbitol, isocianurato de tri(acriloiloxietilo), dimetacrilato de tetrametilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetiloetano, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de dipentaeritritol, hexametacrilato de dipentaeritritol, pentametacrilato de dipentaeritritol, trimetacrilato de sorbitol, tetrametacrilato de sorbitol, bis[p-(3-metacriloxi-2-hidroxipropoxi)fenil]dimetilmetano, y bis[p-(metacriloxietoxi)fenil]dimetilmetano, diitaconato de etilenglicol, diitaconato de propilenglicol, diitaconato de 1,5-butanodiol, diitaconato de 1,4-butanodiol, diitaconato de tetrametilenglicol, diitaconato de pentaeritritol, y tetraitaconato de sorbitol, dicrotonato de etilenglicol, dicrotonato de tetrametilenglicol, dicrotonato de pentaeritritol, tetradicrotonato de sorbitol, diisocrotonato de etilenglicol, diisocrotonato de pentaeritritol, y tetraisocrotonato de sorbitol, dimaleato de etilenglicol, dimaleato de trietilenglicol, dimaleato de pentaeritritol y tetramaleato de sorbitol.

35

40

45

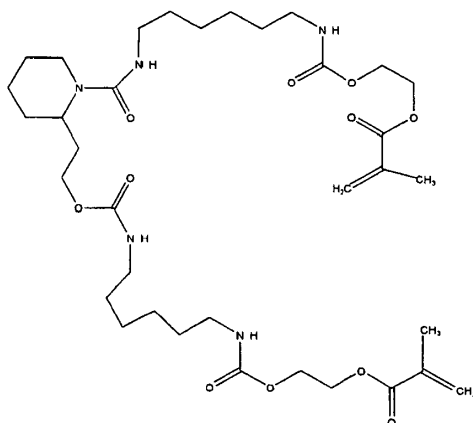
Otros monómeros preferidos incluyen amidas de un ácido carboxílico insaturado y un amínico polihidroxilado alifático, tal como: metilen-bisacrilamida, metilen-bismetacrilamida, 1,6-hexametilen-bisacrilamida, 1,6-hexametilen-bismetacrilamida, dietilentriamino-trisacrilamida, xililen-bisacrilamida y xililen-bismetacrilamida.

50

Otros monómeros preferidos incluyen uretano compuestos que contienen dos o más enlaces etilénicamente insaturados. Estos compuestos polimerizables son productos de reacción de un compuesto poliisocianato, que contiene dos o más grupos isocianato, con un alcohol multifuncional del cual los grupos hidroxilo están parcialmente o completamente esterificados con ácido (met)acrílico. Los compuestos particularmente preferidos se preparan haciendo reaccionar (met)acrilatos de hidroxialquilo con diisocianatos, como se describe en el documento DE 28 22 190 y el documento DE 20 64 079.

55

Otros monómeros preferidos contienen grupos amino primarios, secundarios y en particular terciarios, grupos tio o enol, como se describe en el documento EP 1 349 006 (párrafos [0014] a [0024]). Un ejemplo de un monómero preferido concretamente es:



5 La cantidad total de compuestos polimerizables por lo general oscila de 10 a 90 por ciento en peso, preferiblemente de alrededor de 20 a 80 por ciento en peso, con respecto al peso total de los componentes no volátiles de la capa fotopolimerizable.

### **Aglutinante**

10 El aglutinante de la capa fotopolimerizable se puede seleccionar entre una amplia serie de polímeros o copolímeros orgánicos. Asimismo se puede utilizar una mezcla de dos o más polímeros o copolímeros diferentes.

El aglutinante seleccionado puede ser diferente dependiendo del procedimiento de revelado del precursor para planchas de impresión, para asegurar la eliminación completa de las zonas sin imagen de la capa fotopolimerizable durante el revelado.

15 Los polímeros adecuados que se van a utilizar como aglutinante pueden incluir resinas (met)acrílicas, resinas de poli(acetal vinílico), resinas de poliuretano, resinas de poliamida, resinas epoxídicas, resinas de poliestireno y resinas de poliéster.

20 Los polímeros o copolímeros preferidos utilizables como aglutinante se describen en el documento WO2005/111727 (página 17 ln. 21 a página 20 ln. 3) y el documento WO2005/029187 (página 16 ln. 26 a página 18 ln.11).

25 En la realización en la que se utiliza un revelador alcalino en el procedimiento de revelado el aglutinante es preferiblemente insoluble en agua, pero soluble o al menos expandible en soluciones acuosas alcalinas. Los aglutinantes preferidos contienen un grupo ácido tal como un grupo carboxilo, un grupo sulfona o un grupo fosfato. Son particularmente preferidos y bien conocidos los polímeros o copolímeros que contienen grupos carboxilo, en particular los polímeros o copolímeros que contienen unidades monoméricas de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados y/o unidades monoméricas de ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados. Los ejemplos específicos son polímeros o copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido maleico o ácido itacónico. Los aglutinantes preferidos tienen un índice de acidez, expresado como mg de KOH/g de polímero, de 10 a 250, preferiblemente de 20 a 200.

30 Cuando el revelado se lleva a cabo en una solución de goma o sobre una prensa por medio de la aplicación de tinta y/o disolución fuente, el aglutinante preferiblemente no contiene sustancialmente un grupo ácido. Tales aglutinantes tienen preferiblemente un índice de acidez, expresado como mg de KOH/g de polímero de 20 o menor, más preferiblemente de 10 o menor. Los aglutinantes preferidos son copolímeros de ésteres de ácido (met)acrílico, tales como un copolímero de un éster alquílico o aralquílico de ácido (met)acrílico con un éster de ácido (met)acrílico que contiene una unidad  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  o  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$  en R del residuo de éster ( $-\text{COOR}$ ) del éster (met)acrílico. El grupo alquilo en el éster alquílico de ácido (met)acrílico es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo metilo. Los ejemplos preferidos del éster aralquílico de ácido (met)acrílico incluyen (met)acrilato de bencilo.

35 En vista de las propiedades de revelado mejoradas en una disolución acuosa, el aglutinante preferiblemente comprende grupos hidrófilos, p. ej. un grupo hidroxilo, un grupo carboxilato, un grupo hidroxietilo, un grupo etilenoxi, un grupo aminopropilo, un grupo amonio, un grupo amido o un grupo carbometilo.

45 Los aglutinantes particularmente adecuados cuando el revelado se lleva a cabo en una solución de goma o sobre una prensa son los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico que comprenden alcohol vinílico en una cantidad de 10 a 98 % en moles, preferiblemente entre 35 y 95 % en moles, más preferiblemente entre 40 y 75 % en

moles, preferiblemente concretamente entre 50 y 65 % en moles de alcohol vinílico. El índice de éster, medido por medio del método definido en DIN 53 401, de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico oscila preferiblemente entre 25 y 700 mg de KOH/g, más preferiblemente entre 50 y 500 mg de KOH/g, muy preferiblemente entre 100 y 300 mg de KOH/g. La viscosidad de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico se mide en una disolución acuosa al 4 % en peso a 20°C como se define en DIN 53 015 y la viscosidad oscila preferiblemente entre 3 y 60 mPa.s, más preferiblemente entre 4 y 30 mPa.s, muy preferiblemente entre 5 y 25 mPa.s. El peso molecular medio  $M_w$  de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico oscila preferiblemente entre 5 000 y 500 000 g/mol, más preferiblemente entre 10 000 y 400 000 g/mol, muy preferiblemente entre 15 000 y 250 000 g/mol.

Otros aglutinantes particularmente preferidos para la realización en la que se lleva a cabo el revelado en una solución de goma o sobre prensa son copolímeros de acetales vinílicos, acetato de vinilo y alcohol vinílico. Estos copolímeros se pueden preparar partiendo de poliacetatos de vinilo: el poliacetato de vinilo se hidroliza primero parcialmente para formar un copolímero de acetato de vinilo y alcohol vinílico, seguido de una acetilación parcial del alcohol vinílico por medio de reacción con un aldehído. Los aldehídos más comunes son formaldehído y butiraldehído que dan como resultado vinilformal o vinilbutiral, preferiblemente vinilbutiral. Los monómeros de vinilbutiral son hidrófobos mientras que los monómeros de alcohol vinílico y/o acetato de vinilo son hidrófilos. El carácter hidrófobo del aglutinante puede influir en la aprobación de la tinta y la duración del proceso mientras que el carácter hidrófilo del aglutinante puede influir en la capacidad de revelado, especialmente cuando el revelado se lleva a cabo sobre prensa o en una solución de goma. Por medio del ajuste de la razón del vinilbutiral frente al alcohol vinílico y al acetato de vinilo, se puede optimizar el carácter hidrófobo-hidrófilo del aglutinante. Una esterificación parcial del copolímero con ácidos policarboxílicos, p. ej. ácido trimelítico, puede introducir grupos ácido carboxílico en el copolímero para optimizar adicionalmente para optimizar adicionalmente el carácter hidrófobo-hidrófilo del aglutinante.

Cuando el revelado se lleva a cabo en una solución de goma o sobre prensa por medio de la aplicación de tinta y/o disolución fuente, la capa fotopolimerizable puede comprender también un polímero como se describe en el documento PCT/EP2006/068619 no publicado (presentado el 17-11-2006). De acuerdo con esta realización preferida la capa fotopolimerizable comprende un polímero que contiene un grupo ácido y un compuesto que contiene nitrógeno alcalino capaz de neutralizar dicho grupo ácido, o dicha capa fotopolimerizable comprende un polímero que contiene un grupo ácido que es neutralizado por un compuesto que contiene nitrógeno alcalino.

El aglutinante puede comprender también un grupo funcional entrecruzable en la cadena principal o en una cadena secundaria. Un grupo entrecruzable es capaz de entrecruzar el aglutinante polimérico después de su exposición. El grupo funcional entrecruzable puede ser un grupo etilénicamente insaturado, un grupo amino, un grupo epoxi, un grupo tiol, un átomo de halógeno o una sal de onio. Preferiblemente, el aglutinante polimérico contiene un grupo etilénicamente insaturado. Los ejemplos de los aglutinantes entrecruzables adecuados se describen en el documento EP 1 748 317 (párrafos [0075] a [0084]). El contenido de grupos entrecruzables (contenido de enlaces dobles insaturados polimerizables por radicales determinado por medio de titulación con yodo) en polímero aglutinante es preferiblemente de 0,1 a 10,0 mmoles, más preferiblemente de 1,0 a 7,0 mmoles, y muy preferiblemente de 2,0 a 5,5 mmoles, por g de polímero aglutinante. La propiedad de entrecruzamiento del aglutinante puede aumentar la durabilidad de las zonas de imagen de la plancha de impresión y por lo tanto mejorar la duración del proceso.

Los polímeros orgánicos utilizados como aglutinantes tienen un peso molecular medio  $M_w$  entre 600 y 200 000, preferiblemente entre 1 000 y 100 000.

La cantidad de aglutinantes por lo general oscila de 10 a 90 % en peso, preferiblemente de 20 a 80 % en peso, con respecto al peso total de los componentes no volátiles de la composición.

La cantidad total de los compuestos polimerizables con respecto a la cantidad total de aglutinante es preferiblemente de 4,0 a 0,5, más preferiblemente de 2,0 a 1,0.

### **Polímero hidrófilo**

Se puede añadir un polímero hidrófilo a la capa fotopolimerizable para aumentar la capacidad de revelado. Los ejemplos adecuados del polímero hidrófilo incluyen aquellos que tienen un grupo hidrófilo tales como un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo carboxilato, un grupo hidroxietilo, un grupo polioxietilo, un grupo hidroxipropilo, un grupo polioxipropilo, un grupo amino, un grupo aminoetilo, un grupo aminopropilo, un grupo amonio, un grupo amida, un grupo carboximetilo, un grupo ácido sulfónico y un grupo ácido fosfórico. Sus ejemplos específicos incluyen goma arábica, caseína, gelatina, derivados de almidón, carboximetilcelulosa y sus sales de sodio, acetato de celulosa, alginato de sodio, copolímeros de acetato de cinul-ácido maleico, copolímeros de estireno-ácido maleico, poli(ácidos acrílicos) y sus sales, ácidos poli(met)acrílicos y sus sales, homopolímeros y copolímeros de (met)acrilato de hidroxietilo, homopolímeros y copolímeros de (met)acrilato de hidroxipropilo, homopolímeros y copolímeros de (met)acrilato de hidroxibutilo, polietilenglicoles, polímeros de hidroxipropileno,

poli(alcoholes vinílicos), poli(acetatos de vinilos) hidrolizados, polivinilformal, polivinilbutiral, polivinilpirrolidona, homopolímeros y polímeros de (met)acrilamida. El polímero hidrófilo tiene preferiblemente un peso molecular medio ponderal de 5 000 o más, más preferiblemente de 10 000 a 300 000. El polímero hidrófilo puede ser un polímero al azar, un polímero de bloques o un polímero de injerto. El contenido de polímero hidrófilo en la capa de registro de imagen es preferiblemente de 20 por ciento en peso o menor, más preferiblemente de 10 por ciento en peso o menor, con respecto al contenido de sólidos completo de la capa de registro de imagen.

Los polímeros hidrófilos particularmente preferidos son aquellos descritos en el documento EP-A 06 120 509 no publicado donde el polímero hidrófilo es un polímero que tiene al menos 1 por ciento en moles de una unidad monomérica capaz de interactuar con el soporte y al menos 30 por ciento en moles de una unidad monomérica hidrófila. En el documento EP-A 06 120 509 el polímero hidrófilo se utiliza combinado con un compuesto promotor de la adherencia no polimérico, comprendiendo dicho compuesto un grupo capaz de interactuar con la superficie de aluminio. El polímero hidrófilo y el compuesto promotor de la adherencia también se pueden incorporar a una capa intermedia, situada entre el soporte y la capa de registro de imagen.

### **Tinte de Contraste**

El recubrimiento de la plancha de impresión litográfica puede comprender adicionalmente un colorante. El colorante puede ser un tinte o un pigmento. Después del revelado con una solución de goma o con un revelador alcalino, al menos parte del colorante permanece en las zonas de recubrimiento endurecidas y proporciona una imagen visible, que posibilita un examen de la imagen litográfica sobre las planchas de impresión reveladas. Los tintes y/o pigmentos preferidos se describen en el documento WO 2005/111727. Los pigmentos altamente preferidos son las ftalocianinas predispersadas. Su cantidad por lo general oscila de alrededor de 1 al 15 % en peso, preferiblemente de alrededor de 2 a 7 % en peso, con respecto al peso total de los compuestos no volátiles en la composición fotosensible. Los pigmentos de ftalocianina predispersados particularmente adecuados se describen en el documento DE 199 15 717 y el documento DE 199 33 139. Se da preferencia a los pigmentos de ftalocianina sin metales.

La composición fotopolimerizable puede comprender también compuestos que experimentan decoloración o coloración después de su exposición a luz violeta. Se prefieren los compuestos que experimentan decoloración o coloración por radicales o ácidos, generados por la exposición al violeta. Especialmente para la realización de procesamiento sobre prensa de esta invención, tales compuestos dan lugar a una imagen impresa que posibilita la inspección de la imagen que se va a imprimir. Se pueden utilizar varios tintes para este fin, p. ej. tintes de difenilmetano, trifenilmetano, tiazina, oxazina, xanteno, antraquinona, iminoquinona, azo y azometino.

### **Otros ingredientes**

La composición fotopolimerizable puede comprender adicionalmente otros ingredientes tales como por ejemplo tensioactivos, inhibidores de la polimerización, plastificadores, partículas inorgánicas, compuestos hidrófilos de bajo peso molecular.

Los inhibidores preferidos para su uso en el recubrimiento fotopolimérico se describen en el documento 6 410 205, el documento EP 1 288 720 y el documento WO2005/109103.

Se pueden añadir diferentes tensioactivos a la capa fotopolimerizable. Se pueden utilizar tanto tensioactivos poliméricos como de molécula pequeña. Se prefieren los no iónicos. Los tensioactivos no iónicos preferidos son los polímeros y oligómeros que contienen uno o más segmentos de poliéteres (tales como polietilenglicol, polipropilenglicol, y copolímeros de etilenglicol y propilenglicol). Los ejemplos de los tensioactivos no iónicos preferidos son los copolímeros de bloques de propilenglicol y etilenglicol (también denominados copolímeros de bloques de óxido de propileno y óxido de etileno); oligómeros de acrilato etoxilados o propoxilados; y alquifenoles polietoxilado y alcoholes grasos polietoxilados. El tensioactivo no iónico se añade preferiblemente en una cantidad que oscila entre 0,1 y 30% en peso del recubrimiento, más preferiblemente entre 0,5 y 20%, y muy preferiblemente entre 1 y 15%.

### **Sobrecapa**

El recubrimiento comprende preferiblemente una capa superior, también referida como capa sobrecapa, sobrecapa o capa protectora y por lo general se aplica sobre la capa de registro de imagen, que actúa como una capa de barrera al oxígeno.

Los aglutinantes preferidos que se pueden utilizar en la capa superior se describen en el documento WO2005/029190 (página 36 línea 3 a páginas 39 línea 25), el documento US 2007/0020563 (párrafo [0158]) y el documento EP 1 288 720 (párrafos [0148] y [0149]). El aglutinante más preferido para la capa superior es el poli(alcohol vinílico). El poli(alcohol vinílico) tiene preferiblemente un grado de hidrólisis que oscila entre 74 % en

moles y 99 % en moles. El peso molecular medio ponderal del poli(alcohol vinílico) se puede determinar midiendo la viscosidad de una disolución acuosa al 4 % en peso a 20°C, como se define en DIN 53 015. Este índice de viscosidad oscila preferiblemente entre 3 y 26, más preferiblemente entre 3 y 15, muy preferiblemente entre 3 y 10. Preferiblemente, se utiliza una mezcla de poli(alcoholes vinílicos) que tienen un índice de hidrólisis y viscosidad diferentes.

También se pueden utilizar poli(alcoholes vinílicos) modificados, p. ej. poli(alcoholes vinílicos) que tienen un grupo carboxilo y/o un grupo ácido sulfónico, preferiblemente junto con poli(alcoholes vinílicos) no modificados.

El grosor del recubrimiento de la capa superior se encuentra preferiblemente entre 0,25 y 1,75 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente entre 0,30 y 1,30 g/m<sup>2</sup>, muy preferiblemente entre 0,40 y 1,00 g/m<sup>2</sup>. En una realización más preferida de la presente invención, la capa superior tiene un grosor del recubrimiento entre 0,25 y 1,75 g/m<sup>2</sup> y comprende a poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de hidrólisis que oscila entre 74 % en moles y 99 % en moles y un índice de viscosidad como se ha definido antes que oscila entre 3 y 26.

Además de actuar como barrera para el oxígeno, la capa sobrecapa puede ser fácilmente eliminable durante el procesamiento y ser suficientemente transparente a la radiación actínica, p. ej. de 300 a 500 nm.

La capa sobrecapa puede comprender otros ingredientes tales como tensioactivos aniónicos, p. ej. alquilsulfato de sodio o alquilsulfonato de sodio; tensioactivos anfotéricos, p. ej. alquilaminocarboxilato y alquilaminodicarboxilato; tensioactivos no iónicos, p. ej. polioxietilenaalquilfeniléter; aditivos, p. ej. alquilendiaminas alcoxiladas, descritas en el documento EP 1 085 380 (párrafos [0021] y [0022]); glicerina, partículas inorgánicas, pigmentos, etc.

#### **Capa Intermedia – compuesto promotor de la adherencia**

La capa intermedia opcional puede comprender compuestos promotores de la adherencia. Estos compuestos promotores de la adherencia también se pueden incorporar no obstante a la capa fotopolimerizable. El compuesto promotor de la adherencia es preferiblemente un compuesto capaz de interactuar con dicho soporte, p. ej. un compuesto que tiene un enlace etilénicamente insaturado polimerizable mediante adición y un grupo funcional capaz de interactuar con el soporte, más preferiblemente un grupo funcional capaz de interactuar con un soporte de aluminio graneado y anodizado. Por "interactuar" se entiende cada tipo de reacción o procedimiento físico y/o químico por medio del cual, entre el grupo funcional y el soporte, se forma un enlace que puede ser, un enlace iónico, un enlace complejo, un enlace coordinado o un enlace puente de hidrógeno, y que se puede formar por medio de un procedimiento de adsorción, una reacción química, una reacción ácido-base, una reacción formadora de complejo o una reacción de un grupo quelante o un ligando. El compuesto promotor de la adherencia se puede seleccionar entre al menos uno de los compuestos de bajo peso molecular o compuestos poliméricos descritos en el documento EP-A 851 299 de la línea 22 de la página 3 a la línea 1 de la página 4, el compuesto EP-A 1 500 498 del párrafo [0023] en la página 7 al párrafo [0052] en la página 20, el documento EP-A 1 495 866 del párrafo [0030] de la página 5 al párrafo [0049] de la página 11, el documento EP-A 1 091 251 del párrafo [0014] de la página 3 al párrafo [0018] de la página 20, y el documento EP-A 1 520 694 del párrafo [0023] de la página 6 al párrafo [0060] de la página 19. Los compuestos preferidos son aquellos compuestos que comprenden un grupo fosfato o fosfonato como grupo funcional susceptible de adsorción sobre el soporte de aluminio y que comprenden un grupo reactivo con un enlace doble etilénico polimerizable mediante adición, especialmente los descritos en el documento EP-A 851 299 de la línea 22 de la página 3 a la línea 1 de la página 4 y el documento EP-A 1 500 498 del párrafo [0023] de la página 7 al párrafo [0052] de la página 20. También se prefieren los compuestos que comprenden grupos tri-alquiloxisilano, también referido más adelante como grupos "trialcoxisilano", donde el grupo alquilo es preferiblemente metilo o etilo, o donde los grupos trialquiloxisilano son hidrolizados al menos parcialmente a grupos silanol, como grupo funcional susceptible de adsorción sobre el soporte, especialmente agentes de acoplamiento de silano que tienen un grupo reactivo con un enlace doble etilénico polimerizable mediante adición como se describe en el documento EP-A 1 557 262 párrafo [0279] de la página 49 y el documento EP-A 1 495 866 párrafo [0030] de la página 5 a párrafo [0049] de la página 11. El compuesto promotor de la adherencia puede estar presente en la capa fotopolimerizable en una cantidad que oscila entre 1 y 50 % en peso, preferiblemente entre 3 y 30 % en peso, más preferiblemente entre 5 y 20 % en peso con respecto a la cantidad total de los componentes no volátiles de la composición. El compuesto promotor de la adherencia puede estar presente en la capa intermedia en una cantidad de al menos 50 % en peso, preferiblemente al menos 80 % en peso, más preferiblemente al menos 90 % en peso, muy preferiblemente 100 % en peso con respecto a la cantidad total de los componentes no volátiles de la composición. La capa intermedia opcional tiene un grosor del recubrimiento preferiblemente que oscila entre 0,001 y 1,5 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente entre 0,003 y 1,0 g/m<sup>2</sup> muy preferiblemente entre 0,005 y 0,7 g/m<sup>2</sup>.

#### **Soporte**

Un soporte litográfico concretamente preferido es un soporte de aluminio graneado y anodizado electroquímicamente. El soporte de aluminio tiene un grosor de alrededor de 0,1-0,6 mm. Sin embargo, este grosor se puede cambiar apropiadamente dependiendo del tamaño de la plancha de impresión utilizada y los filmadores de



planchas sobre los que se exponen los precursores para planchas de impresión. El graneado y la anodización de soportes de aluminio son bien conocidos. El ácido utilizado para el graneado puede ser p. ej. el ácido nítrico o el ácido sulfúrico. El ácido utilizado para el graneado comprende preferiblemente cloruro de hidrógeno. También se pueden utilizar mezclas de p. ej. cloruro de hidrógeno y ácido acético. La relación entre los parámetros de graneado electroquímico y anodización tales como el voltaje del electrodo, la naturaleza y la concentración del electrolito ácido o el consumo de energía por un lado y la calidad litográfica obtenida en términos de Ra y peso anódico ( $\text{g/m}^2$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formado sobre la superficie de aluminio) por el otro lado es bien conocida. Se pueden encontrar más detalles a cerca de la relación entre diversos parámetros de producción y Ra o el peso anódico p. ej. en el artículo "Management of Change in the Aluminium Printing Industry" de F. R. Mayers, publicado en el ATB Metallurgie Journal, volumen 42 nr. 1-2 (2002) pag. 69.

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

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

Un soporte de aluminio anodizado se puede someter al denominado tratamiento post-anódico para mejorar la propiedades hidrófilas de su superficie. Por ejemplo, el soporte de aluminio se puede silicar por medio del tratamiento de su superficie con una disolución de silicato de sodio a una temperatura elevada, p. ej. 95°C. Alternativamente, se puede aplicar un tratamiento con fosfato que implica el tratamiento de la superficie de óxido de aluminio con una disolución de fosfato que puede contener adicionalmente un fluoruro inorgánico. Adicionalmente la superficie de óxido de aluminio se puede enjuagar con una disolución de ácido cítrico o citrato. Este tratamiento se puede llevar a cabo a la temperatura ambiente o se puede llevar a cabo a una temperatura ligeramente elevada de alrededor de 30 a 50°C. Un tratamiento más interesante implica enjuagar la superficie de óxido de aluminio con una disolución de bicarbonato. También adicionalmente, la superficie de óxido de aluminio se puede tratar con ácido polivinilfosfónico, ácido polivinilmetilfosfónico, éster de ácido fosfórico de poli(alcohol vinílico), ácido polivinilsulfónico, ácido polivinilbencenosulfónico, ésteres de ácido sulfúrico de poli(alcohol vinílico), y acetales de poli(alcoholes vinílicos) formados por medio de reacción con un aldehído alifático sulfonatado.

Otro tratamiento post-anódico útil se puede llevar a cabo con una disolución de poli(ácido acrílico) o un polímero que comprende al menos 30 % en moles de unidades monoméricas de ácido acrílico, p. ej. GLASCOL E15, un poli(ácido acrílico), asequible comercialmente de ALLIED COLLOIDS. Otro tratamiento es el denominado sellado de los microporos como se describe en el documento WO-2005/111717.

La optimización del diámetro de poro y su distribución de la superficie de aluminio graneada y anodizada como se ha descrito puede aumentar la vida en la prensa de la plancha de impresión y puede mejorar la resolución de la plancha de impresión. La evitación de poros grandes y profundos puede mejorar también el comportamiento de tono de la plancha de impresión.

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

El soporte de aluminio graneado y anodizado puede ser un material de tipo lámina tal como una plancha o puede ser un elemento cilíndrico tal como una manga que puede deslizarse alrededor de un cilindro de impresión de una prensa de impresión.

El soporte puede ser también un soporte flexible, que se puede proporcionar con una capa hidrófila, denominada más adelante 'capa base'. El soporte flexible es p. ej. papel, película plástica o aluminio. Los ejemplos preferidos de la película plástica son película de tereftalato de polietileno, película de naftalato de polietileno, película de acetato de celulosa, película de poliestireno, película de policarbonato, etc. El soporte de la película plástica puede ser opaco o transparente. La capa base es preferiblemente una capa hidrófila entrecruzada obtenida a partir de un aglutinante hidrófilo entrecruzado con un agente de endurecimiento tal como formaldehído, glioxal, poliisocianato o un tetra-alkilortosilicato hidrolizado. El último se prefiere particularmente. El grosor de la capa base hidrófila puede variar en the intervalo de 0,2 a 25  $\mu\text{m}$  y es preferiblemente de 1 a 10  $\mu\text{m}$ . Se puede encontrar más detalles de realizaciones preferidas de la capa base p. ej. en el documento EP-A 1 025 992.

**Exposición**

5 El método para la elaboración de una plancha de impresión de acuerdo con la presente invención utiliza un láser que emite luz actínica. Preferiblemente un láser que emite luz que tiene una longitud de onda de 300 a 500 nm, más preferiblemente de 350 a 450 nm y que tienen preferiblemente una densidad de energía medida en la superficie de la plancha de 100  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  o menor.

10 Preferiblemente se utilizan diodos láser, muy preferiblemente, diodos láser semiconductores basados en InGaN asequibles comercialmente que tienen una longitud de onda de 405 nm, para exponer el precursor para planchas de impresión litográficas. La energía de los diodos láser puede estar entre 5 y 200 mW, preferiblemente entre 20 mW y 150 mW, muy preferiblemente entre 50 mW y 80 mW. Se puede utilizar un diodo láser para exponer el precursor para planchas de impresión litográficas, pero también se pueden utilizar diodos láser múltiples.

15 Se conocen tres categorías principales de filmadores de planchas, es decir aparatos en los que las planchas de impresión litográficas se exponen en forma de imagen con un haz láser, y se pueden utilizar en la presente invención: filmadores de planchas de tipo lecho plano, tambor interno (ITD) y tambor externo (XTD).

20 Un filmador de plancha particularmente preferido, un aparato de tambor externo que emite uno o más haces láser de barrido que tienen a longitud de onda entre 390 y 420 nm y una densidad de energía, medida en la superficie del precursor, de 100  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  o menor, y un método para preparar una plancha de impresión mediante el uso del filmador de plancha se describe en el documento EP-A 06 112 161 no publicado (presentado el 03-04-2006). El tiempo de permanencia de los píxeles del haz láser de barrido es preferiblemente de 0,5 a 10 microsegundos.

25 También es adecuado el aparato descrito en el documento US2006/0001849 que comprende un cabezal de formación de imágenes que comprende una pluralidad de diodos láser que emiten luz de a longitud de onda entre 350 nm y 450 nm. Puesto que cada aplicación sobre la plancha de impresión litográfica que va a ser expuesta recibe luz, emitida desde una pluralidad de diodos láser, se pueden utilizar diodos láser de baja energía.

30 El método descrito en el documento WO2005/111717 que comprende la exposición a modo de imagen de un precursor fotopolimerizable para planchas de impresión litográfica con un tiempo de formación de imagen por píxel de 1 milisegundos o menor mediante el uso de una luz láser con una longitud de onda de emisión de 250 nm a 420 nm también se puede utilizar en la presente invención.

**Precaentamiento**

35 Las planchas de impresión litográficas se someten opcionalmente a la etapa de precaentamiento. En tal etapa de precaentamiento, realizada después de la exposición en forma de imagen y antes del revelado, el precursor de plancha se calienta para aumentar o acelerar la reacción de polimerización y/o entrecruzamiento. La etapa de precaentamiento puede mejorar las propiedades de impresión, p. ej. en lo que se refiere al rendimiento de puntos pequeños o del tiempo de ejecución, de la plancha de impresión. No existe un límite de tiempo concreto entre la exposición y el precaentamiento pero la etapa de precaentamiento se lleva a cabo por lo común en un período de tiempo después de la exposición de menos de 10 minutos, preferiblemente menos de 5 minutos, más preferiblemente menos de 1 minutos, muy preferiblemente el precaentamiento se lleva a cabo inmediatamente después de la exposición de la imagen en toda su extensión, es decir en menos de 30 segundos. En esta etapa de calentamiento, el precursor se calienta a una temperatura preferiblemente de 80°C a 150°C, más preferiblemente de 90 a 140°C, muy preferiblemente de 100°C a 130°C durante preferiblemente 1 segundos a 1 minuto, más preferiblemente de 5 segundos a 45 segundos, muy preferiblemente de 10 segundos a 30 segundos. La unidad de precaentamiento se proporciona preferiblemente con elementos de calentamiento tales como lámparas de IR, lámparas de UV, aire caliente, un metal caliente o un rodillo de caucho de silicona, etc.

50 La unidad de precaentamiento se conecta preferiblemente al aparato de revelado para posibilitar el transporte automático desde la unidad de precaentamiento al aparato de revelado en un único aparato. Preferiblemente se proporciona una sección de refrigeración entre la sección de precaentamiento y la sección de revelado de dicho único aparato.

55 La unidad de precaentamiento, la unidad de revelado se pueden conectar también al filmador de plancha para posibilitar el transporte automático del precursor expuesto primero a la unidad de precaentamiento y después a la unidad de revelado. De nuevo, se puede proporcionar una sección de refrigeración entre la unidad de precaentamiento y la unidad de revelado.

**Revelado****Revelador Alcalino**

5 Los precursores para planchas de impresión fotopolimerizables son, de acuerdo con una realización de la presente invención, revelados en una disolución acuosa alcalina. En la etapa de revelado, se eliminan la capa sobrecapa completa y la parte no expuesta de la capa fotosensible. La eliminación (lavado) de la capa sobrecapa y el revelado de la capa fotosensible se puede realizar en dos etapas separadas por este orden, pero también se puede realizar en una etapa simultáneamente. Preferiblemente la capa sobrecapa se separó mediante lavado con agua antes de la etapa de revelado. El lavado se puede realizar con agua fría, pero se prefiere utilizar agua caliente para acelerar el proceso.

15 La disolución de revelador es preferiblemente una disolución alcalina acuosa que tiene un pH de 9 a 14, siendo particularmente preferido un pH de 11,5 a 13,5. La disolución de revelador puede contener un pequeño porcentaje, preferiblemente menos de 5 % en peso, de un disolvente orgánico, miscible con agua. Para ajustar el pH de la disolución, se utiliza preferiblemente un hidróxido alcalino.

20 Los ejemplos de los ingredientes adicionales preferidos de la disolución de revelador comprenden solos o combinados fosfatos alcalinos, carbonatos alcalinos, bicarbonatos alcalinos, un compuesto amínico orgánico, silicatos alcalinos, agentes tamponadores, complejantes, desespumantes, agentes tensioactivos y tintes, como se describe p. ej. en el documento EP-A 1 273 972, el documento EP-A 1 521 123, el documento W02005/111717 y los documentos EP-A 1 722 274 y 1 722 275, pero los ingredientes adecuados no están limitados a estos y se pueden utilizar ingredientes adicionales.

25 El método de revelado empleado no está limitado particularmente, y se puede llevar a cabo sumergiendo y sacudiendo la plancha en un revelador, eliminando físicamente las porciones que no forman imagen a la vez que están siendo disueltas en un revelador por medio p. ej. de una brocha, o pulverizando el revelador sobre la plancha de manera que se eliminen las porciones que no forman imagen. El tiempo para el revelado se selecciona de manera que no forman imagen se eliminan adecuadamente, y se selecciona opcionalmente en un intervalo de 5 segundos a 10 minutos. El revelado se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, por ejemplo entre 25°C y 50°C, más preferiblemente entre 25°C y 40°C.

**Solución de goma**

35 En otra realización preferida de esta invención el revelador utilizado en el método definido en la reivindicación 1 es una solución de goma. Una composición preferida de la solución de goma que se va a utilizar en la presente invención se describe en el documento W02005/111727 (páginas 5 a 11) y en el documento EP-A 05 110 943 no publicado (presentado el 18-11-2005). El revelado con la solución de goma se puede realizar a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, p. ej. entre 25 y 50°C. El revelado se puede llevar a cabo hasta que la solución de goma se agota y tiene que ser remplazada por una solución de goma de nueva aportación o la solución de goma se regenera constantemente mediante la adición de solución de goma de nueva aportación en función de la cantidad de precursores para planchas de impresión revelados. La solución de goma, utilizada para la regeneración, puede tener la misma o diferente, preferiblemente superior, concentración. La etapa de revelado del método definido en la reivindicación 1 puede comprender una etapa de prelavado como se describe en el documento EP-A 05 110 915 no publicado (presentado el 18-11-2005). En este método el revelado comprende el lavado del precursor en una estación de prelavado mediante la aplicación de agua o una disolución acuosa al recubrimiento, formándose de ese modo al menos parte de la sobrecapa, seguido del revelado del precursor en una estación de engomado mediante la aplicación de una solución de goma al recubrimiento del precursor, eliminando de ese modo las zonas no expuestas de la capa fotopolimerizable del soporte y engomando la plancha en una sola etapa. La etapa de revelado de esta invención puede comprender también dos etapas de engomado como se describe en los documentos EP-A 05 110 916 y EP-A 05 110 919 no publicados (presentados ambos el 19-11-2005). El documento EP-A 05 110 916 describe un revelado llevado a cabo en una estación de engomado, comprendiendo dicha estación de engomado una primera y al menos una segunda unidad de engomado, donde el precursor se lava en la primera unidad de engomado mediante la aplicación de una solución de goma al recubrimiento, eliminándose de ese modo al menos parte de la capa superior, y donde, con posterioridad, el precursor es revelado en la segunda unidad de engomado con una solución de goma, eliminándose de ese modo las zonas no expuestas de la capa fotopolimerizable del soporte y engomando la plancha en una sola etapa. El documento EP-A 05 110 919 describe un revelado llevado a cabo en una estación de engomado, que comprende una primera y al menos una segunda unidad de engomado, donde el precursor es revelado consecutivamente en dicha primera y dicha segunda unidad de engomado con una solución de goma, eliminando de ese modo las zonas no expuestas de la capa fotopolimerizable del soporte y engomando la plancha en una sola etapa.

**Revelado en prensa**

5 En otra realización preferida de esta invención el revelado se lleva a cabo sobre prensa aplicando la tinta y/o la fuente a las planchas expuestas para la formación de imagen. Las zonas no expuestas de la capa fotopolimerizable son eliminadas mediante disolución o dispersión por la tinta y/o la disolución fuente acuosa mientras que las zonas expuestas no son eliminadas sustancialmente por medio de la aplicación de la tinta y/o la fuente. Asimismo para la realización del revelado sobre prensa la composición fotopolimerizable comprende preferiblemente un polímero como se ha descrito en el documento EP-A 05 110 943 no publicado y se ha explicado con detalle anteriormente.

10 El revelado también se puede realizar combinando las realizaciones para el revelado como se ha descrito antes, p. ej. combinando el revelado con una solución de goma con el revelado sobre prensa mediante la aplicación de la tinta y/o la fuente.

15 Después del revelado la plancha de impresión se puede someter a varios tratamientos post-revelado bien conocidos (p. ej. secado, cocción, re-lavado, etc.).

**EJEMPLOS****MATERIALES**

20 Todos los materiales utilizados en los ejemplos fueron fácilmente asequibles de fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Belgica) y Acros (Belgica) a no ser que se especifique lo contrario.

- 25 • PVA-1: poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado; el grado de saponificación es de 88 % en moles; viscosidad de una disolución acuosa al 4 % en peso a 20 °C es de 4 mPa•s.
- PVA-2: poli(alcohol vinílico) totalmente hidrolizado; el grado de saponificación es de 98 % en moles; la viscosidad de una disolución acuosa al 4 % en peso a 20 °C es de 6 mPa•s.
- 30 • PVA-3: poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado; el grado de saponificación es de 88 % en moles; la viscosidad de una disolución acuosa al 4 % en peso a 20 °C es de 8 mPa•s.
- Acticide: Acticide LA 1206, un biocida asequible comercialmente de THOR.
- 35 • Lupasol P: una disolución al 50 % en peso de una polietilenimina en agua, asequible comercialmente de BASF.
- Lutensol A8: una disolución al 90 % en peso de un agente tensioactivo, asequible comercialmente de BASF.
- 40 • Edaplan: una disolución al 10 % en peso de Edaplan LA 411, un copolímero de siloxano-glicol modificado asequible comercialmente de MUNZING CHEMIE GMBH, en Dowanol PM.
- Dowanol PM: 1-metoxi-2-propanol, asequible comercialmente de DOW CHEMICAL COMPAGNY.
- 45 • FST426R: una disolución que contiene 88,2 % en peso de un producto de reacción de 1 mol de diisocianato de 2,2,4-trimetil-hexametileno y 2 moles de metacrilato de hidroxietilo (viscosidad 3,30 mm<sup>2</sup>/s a 25 °C).
- 50 • Mono Z1620: una disolución en MEK que contiene 30,1 % en peso de un producto de reacción de 1 mol de diisocianato de hexametileno, 1 mol de metacrilato de 2-hidroxietilo y 0,5 moles de 2-(2-hidroxietil)piperidina (viscosidad 1,7 mm<sup>2</sup> a 25 °C).
- MEK: metiletilcetona.
- 55 • Azul Heliogen: dispersión de Heliogene Blue D 7490 (9,9 % en peso, viscosidad 7,0 mm<sup>2</sup>/s a 25 °C), nombre comercial de BASF AG, como se define en el documento EP 1 072 956.
- Hostanox 03: un antioxidante fenólico, asequible comercialmente de Clariant.
- 60 • HABI: 2-(2-clorofenil)-4,5-difenilbisimidazol, asequible comercialmente de SUMITOMO.
- MBT: 2-mercaptobenzitiazol.

- KL7177: copolímero de ácido metacrílico – metacrilato de metilo, asequible comercialmente de Clariant.

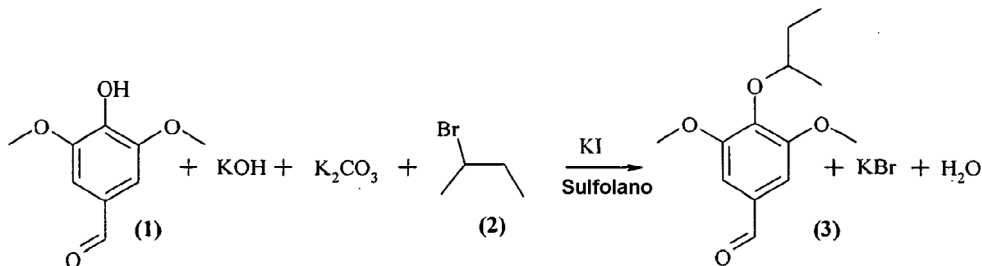
### EJEMPLO 1: Preparación de los sensibilizadores simétricos SS-01 a SS-06

5 Todos los sensibilizadores simétricos SS-01 a SS-06 se prepararon como se describe en el documento WO2005/029187. La preparación de SS-04 se describe más abajo en detalle. SS-01, SS-02, SS-03, SS-05 y SS-06 se obtuvieron mediante el uso del mismo esquema de reacción.

#### Preparación de SS-04

10

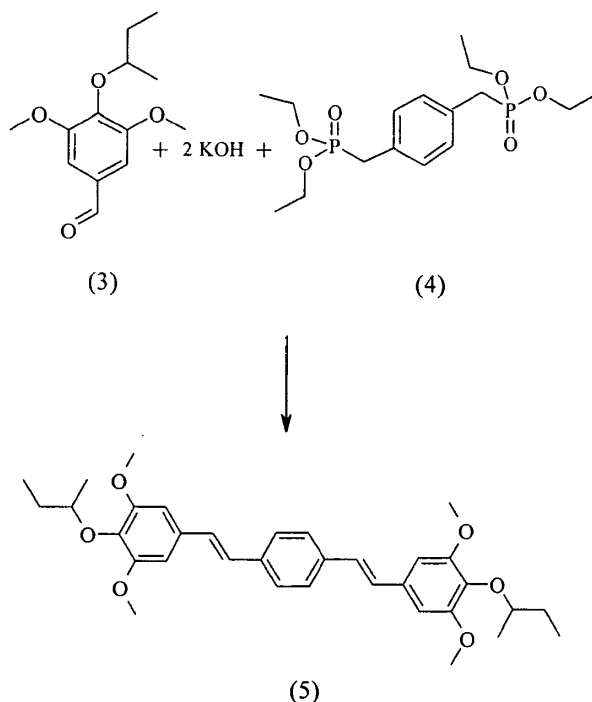
SS-04 se preparó de acuerdo con los esquemas de reacción II y III.



Esquema II

15 A una mezcla de 8,365 kg (45,0 moles) de siringaldehído (1) y 1,494 kg (9,0 moles) de yoduro de potasio se le añadieron 20,25 l de sulfolano a temperatura ambiente. Después de calentar la mezcla a 30°C, se añadieron 3,12 kg (47,25 moles) de KOH y 2,80 kg (20,25 moles) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Después de templar la mezcla de reacción a 75°C, se añadieron 12,78 kg (90,0 moles) de 2-bromo butano (2) a lo largo de un período de 30 minutos. Se continuó calentando a 75°C durante 24 horas, seguido de refrigeración a 25°C. A continuación, se añadieron 25 l de agua y la mezcla de reacción se extrajo con 18 l de metil t-butil éter (MTBE). La fase orgánica se lavó consecutivamente (i) dos veces con 6,0 l de una disolución al 7,5 % en peso de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en agua, (ii) se lavó dos veces con 13,5 l de agua pura y finalmente (iii) se lavó dos veces con 4,5 kg de una disolución al 20 % en peso de NaCl en agua. El disolvente MBTE se eliminó mediante una destilación a presión reducida de 50 mBar a 75°C. Se obtuvieron 7,845 kg del intermedio (3) en forma de un aceite de color amarillo que se utiliza sin purificación en la reacción subsiguiente (véase el esquema de reacción III).

20



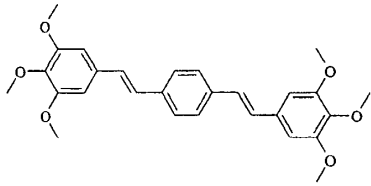
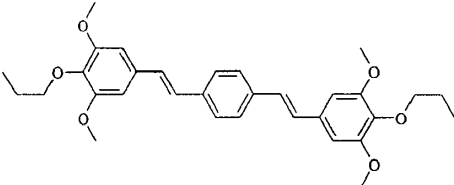
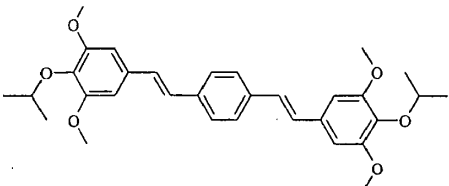
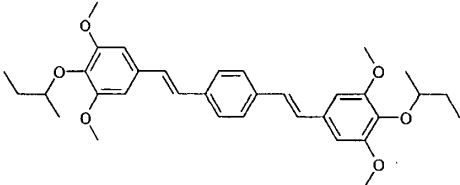
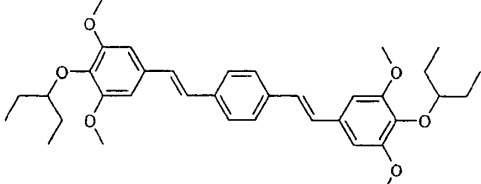
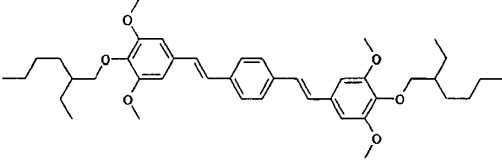
Esquema III

5 A una mezcla de 9,63 kg (25,46 moles) bis-fosfonato de p-xileno (4) y 12,13 kg (50,92 moles) del intermedio bruto (3) en 20 l de THF, se añadieron 4,70 kg (71,3 moles) de KOH a temperatura ambiente. Después de calentar la mezcla de reacción agitada a reflujo durante 3,5 horas, el producto de reacción se precipitó mediante la adición una mezcla de 25,2 kg de metanol y 9,9 kg de agua, seguido de refrigeración adicional a 20°C. El producto cristalino SS-04 (5) se separó por medio de filtración, se lavó con varias porciones de metanol/agua en el filtro y se secó a 50°C.

Los sensibilizadores simétricos SS-01 a SS-06 se proporcionan en la Tabla 1 junto con su solubilidad en metiletilcetona (S (MEK)) medida a 20°C.

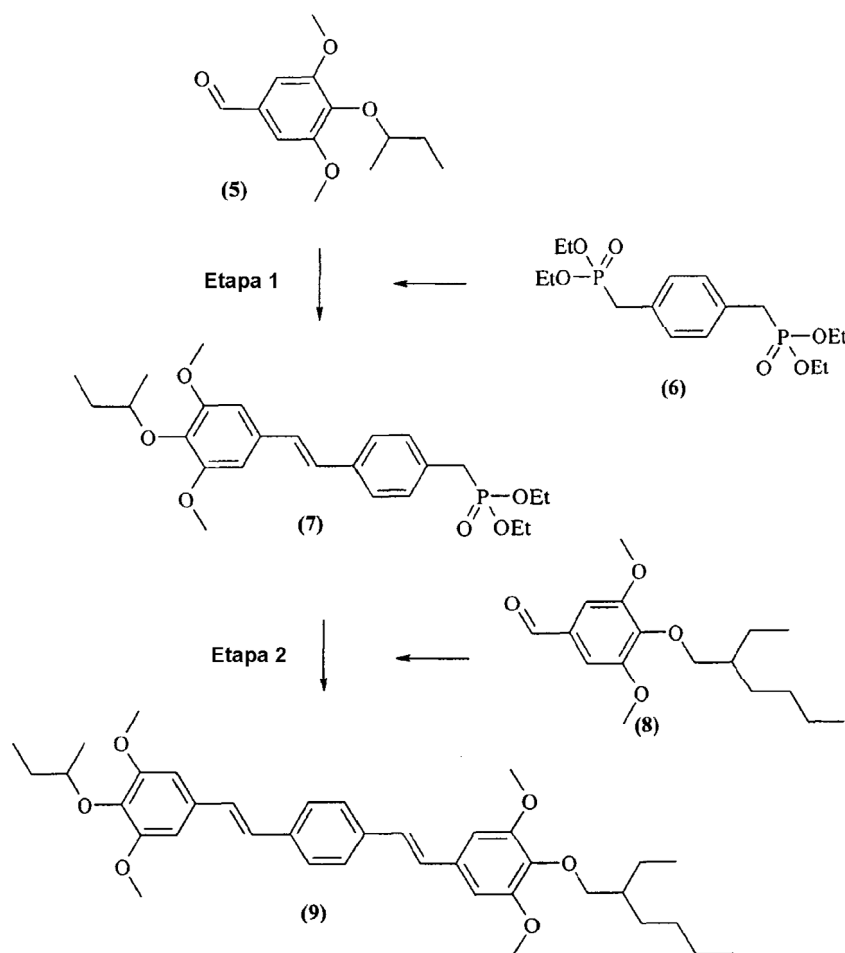
10

Tabla 1

Sensibilizador Simétrico		S (MEK) (% en peso)
SS-01		0,89
SS-02		4,75
SS-03		0,45
SS-04		8,71
SS-05		9,64
SS-06		23,21

**EJEMPLO 2: Preparación de los sensibilizadores asimétricos AS-01 a AS-05****Síntesis del sensibilizador asimétrico AS-01**

5 AS-01 se preparó de acuerdo con el esquema de reacción IV.



Los intermedios (5) y (8) se prepararon como se describe en el documento W02005/029187 y el Ejemplo 1.

10

**Etapa 1**

15

A una disolución de bis-fosfonato de p-xileno (6) (189 g; 0,5 moles) en etanol (1,3 l) se le añadió KOH (33 g; 0,55 moles). Después de templar a 40°C, se añadió una disolución de (5) (119 g; 0,5 moles) en etanol (0,2 l) a lo largo de un período de 1 hora, manteniendo la temperatura de reacción a 50°C. Al cabo de 1 hora, se añadió una porción adicional de KOH (9 g; 0,15 moles) y se continuó agitando durante 2 horas a 55°C. La mezcla de reacción se concentró a vacío con un evaporador rotatorio, produciendo un aceite, que se disolvió en acetato de etilo (2,5 l). después del lavado con ácido acético acuoso (HOAc) (1 M), agua y secar sobre MgSO<sub>4</sub>, la disolución se concentró a vacío con un evaporador rotatorio, produciendo un aceite (290 g). Este aceite se disolvió en metanol (0,6 l) a temperatura ambiente.

20

25

Después de enfriar a 5°C, se separó un precipitado (56,5 g que contenía principalmente el SS-04 simétrico) por medio de filtración. La disolución se concentró, produciendo un aceite (140 g) que se purificó por medio de cromatografía en columna preparativa (gel de sílice; diclorometano / acetato de etilo 1/1) para obtener (7) (27,1 g; 11,7%) en forma de cristales de color blanco.

**Etapas 2**

- 5 A una disolución de (8) (1,65 g; 5,3 mmoles) y (7) (2,31 g; 5,0 mmoles) en THF (30 ml) a temperatura ambiente se le añadió NaH (0,40 g; 7,5 mmoles). La mezcla de reacción se templó gradualmente a 50-55°C y al cabo de 30 minutos se calentó adicionalmente a 65°C durante otros 30 minutos. Después de la adición de metanol (50 ml) y la concentración de la mezcla de reacción a vacío con un evaporador rotatorio, el producto bruto (9) se recrystalizó (enfriando a 10°C) en metanol/agua (100/1). Después de la filtración y el lavado con metanol se obtuvo el sensibilizador AS-01 (1,70 g; 56 %).
- 10 Los sensibilizadores asimétricos AS-02, AS-03, AS-04 y AS-05 se obtuvieron mediante el uso de un método de preparación similar. Los sensibilizadores asimétricos AS-01 a AS-05 se proporcionan en la Tabla 2 junto con su máximo de absorción (Max Abs. (nm)) y su punto de fusión (°C).

Tabla 2

Sensibilizador Asimétrico		Max Abs. (nm)	Punto de Fusión (°C)
AS-01		371	81
AS-02		370	155
AS-03		371	165
AS-04		371	153
AS-05		371	137



**EJEMPLO 3: Preparación de las mezclas SSMIX-01 a SSMIX-05**

La mezclas de sensibilizadores SSMIX-01 a SSMIX-05 se obtuvieron mediante la adición individual sensibilizadores en las cantidades apropiadas a 1-metoxi-2-propanol o la disolución de recubrimiento. La composición de SSMIX-01 a SSMIX-05 se proporciona en la Tabla 3.

Tabla 3

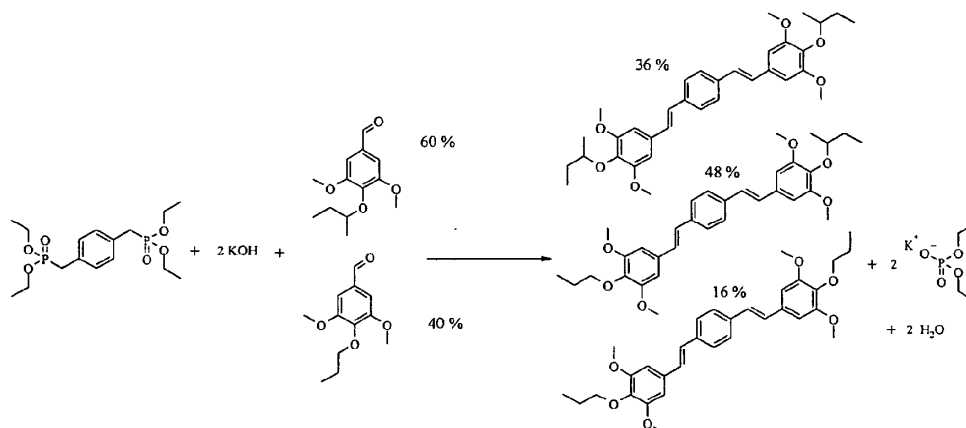
Mezcla	Sensibilizador (SS)		
SSMIX-01	33 % en peso de SS-04	33 % en peso de SS-05	33 % en peso de SS-03
SSMIX-02	60 % en peso de SS-04	20 % en peso de SS-05	20 % en peso de SS-03
SSMIX-03	60 % en peso de SS-04	40 % en peso de SS-02	-
SSMIX-04	33 % en peso de SS-01	33 % en peso de SS-03	33 % en peso de SS-05
SSMIX-05	33 % en peso de SS-04	33 % en peso de SS-02	33 % en peso de SS-06

**EJEMPLO 4: Preparación de las mezclas SSMIX-06 a SSMIX-12**

- 10 La mezclas de sensibilizadores SSMIX-05 a SSMIX-12, que comprenden al menos tres sensibilizadores diferentes, se obtuvieron in situ.

**Preparación de SSMIX-06**

- 15 El SSMIX-06 se preparó de acuerdo con el Esquema V.



Esquema V

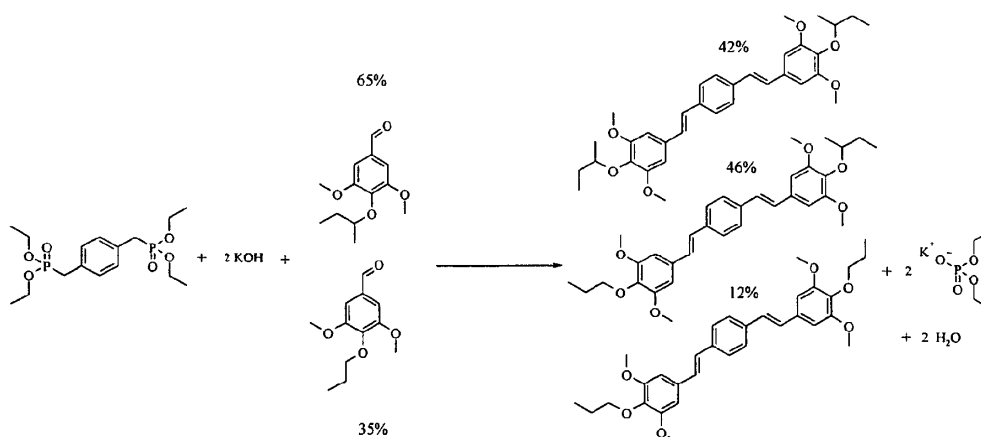
- 20 A una mezcla de 6,15 kg (16,25 moles) de bis-fosfonato de p-xileno, 3,47 kg (14,95 moles) del intermedio bruto, siringaldehído alquilado con n-propilo, y 5,62 kg (22,43 moles) del intermedio bruto, se le añadieron siringaldehído alquilado con 1-metil-propilo, en 10,8 kg tetrahidrofurano (THF), 3,11 kg (47,1 moles) de hidróxido de potasio (KOH) a la temperatura ambiente. Después de calentar la mezcla de reacción agitada a reflujo durante 3,5 horas, el producto de reacción se cristalizó mediante la adición una mezcla de 16,1 kg de Metanol (MeOH) y 6,3 kg de agua, seguido de refrigeración adicional a 20°C. El producto cristalino (mezcla de tres productos diferentes) se separó por medio de filtración, se lavó con varias porciones de MeOH/agua en el filtro y se secó a 50°C.

- 25 La razón molar 40/60 de los dos aldehídos deberá conducir estadísticamente a una razón molar 36/48/16 en la mezcla producto, como se muestra en el esquema V. El análisis de la mezcla producto por medio de cromatografía de gases – espectroscopia de masas (GC-MS) mostró una razón de 38/47/15. Se demostró que esta razón era reproducible dentro de un intervalo de 2 %.

30

**Preparación de SSMIX-07**

El SSMIX-07 se preparó de acuerdo con el Esquema VI.

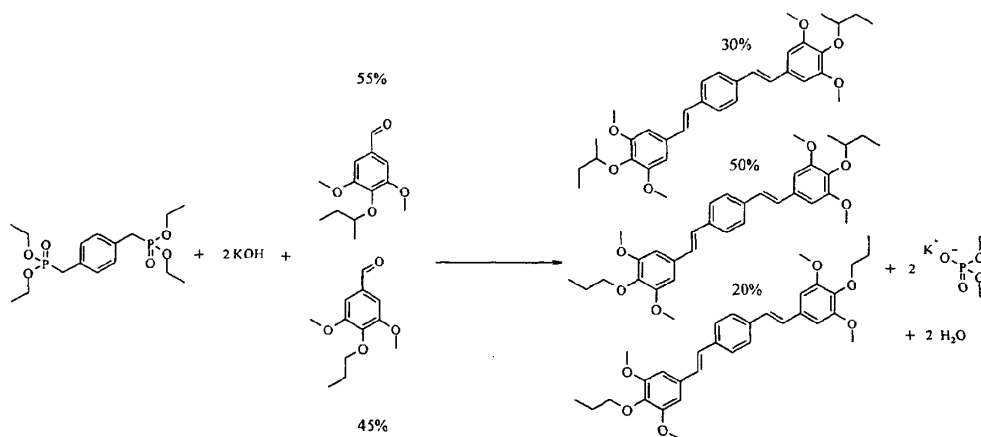


Esquema VI

5 A una mezcla de 454 g (1,2 moles) de bis-fosfonato de p-xileno, 215 g (756 mmoles) del intermedio bruto, siringaldehído alquilado con n-propilo, y 422 g (1404 mmoles) del intermedio bruto, siringaldehído alquilado con 1-  
 10 metil-propilo, en 800 g de tetrahidrofurano (THF), se le añadieron 206 g (3,1 moles) de hidróxido de potasio (KOH) a temperatura ambiente. Después de calentar la mezcla de reacción agitada a reflujo durante 3,5 horas, el producto de reacción se cristalizó mediante la adición una mezcla de 949 g metanol (MeOH) y 468 g de agua, seguido de refrigeración adicional a 20°C. El producto cristalino (mezcla de tres productos diferentes) se separó por medio de filtración, se lavó con varias porciones de MeOH/agua en el filtro y se secó a 50°C. La razón molar 35/65 de los dos aldehídos debe conducir estadísticamente a una razón molar 42/46/12 en la mezcla producto, como se muestra en el esquema de más abajo. El rendimiento fue de 549 g (85%).

#### Preparación de SSMIX-08

15 El SSMIX-08 se preparó de acuerdo con el Esquema VII.

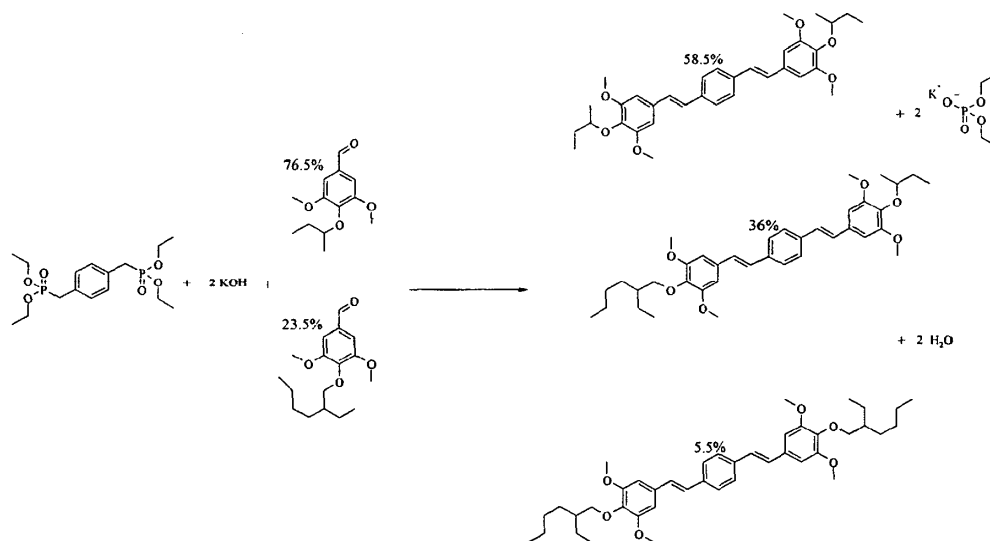


Esquema VII

20 A una mezcla de 454 g (1,2 moles) de bis-fosfonato de p-xileno, 276 g (972 mmoles) del intermedio bruto, siringaldehído alquilado con n-propilo, y 357 g (1188 mmoles) del intermedio bruto, siringaldehído alquilado con 1-  
 25 metil-propilo, en 800 g tetrahidrofurano (THF), se le añadieron 206 g (3,1 moles) de hidróxido de potasio (KOH) a temperatura ambiente. Después de calentar la mezcla de reacción agitada a reflujo durante 3,5 horas, el producto de reacción se cristalizó mediante la adición una mezcla de 949 g de metanol (MeOH) y 468 g de agua, seguido de refrigeración adicional a 20°C. El producto cristalino (mezcla de tres productos diferentes) se separó por medio de filtración, se lavó con varias porciones de MeOH/agua en el filtro y se secó a 50°C. La razón molar 45/55 de los dos aldehídos debe conducir estadísticamente a una razón molar 30/20/50 en la mezcla producto, como se muestra en el esquema de más abajo. El rendimiento fue de 553 g (86%).

### Preparación de SSMIX-09

El SSMIX-09 se preparó de acuerdo con el Esquema VIII.



Esquema VIII

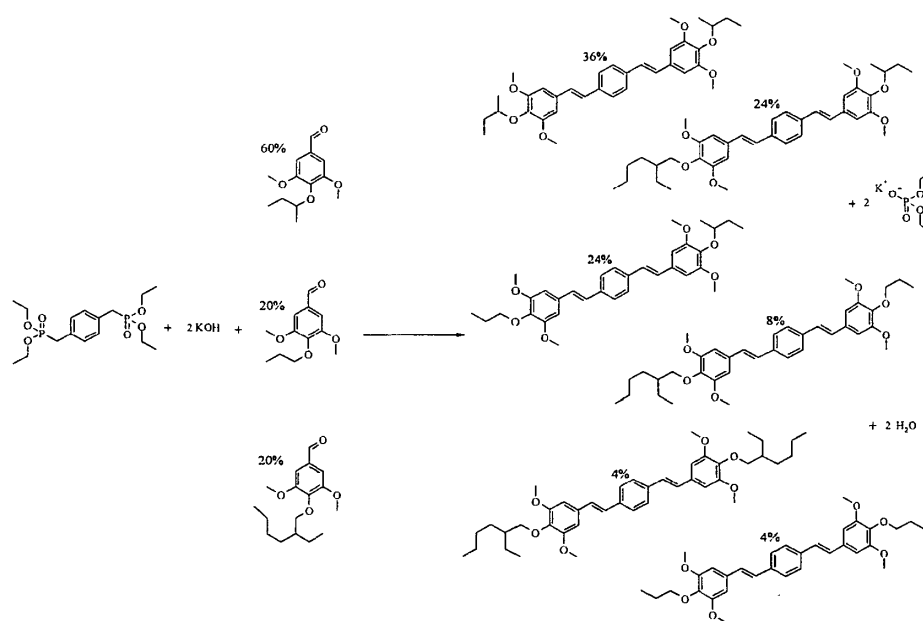
5 A una mezcla de 454 g (1,2 moles) de bis-fosfonato de p-xileno, 201 g (542 mmoles) del intermedio bruto, siringaldehído alquilado con 2-etil-hexilo, y 529 g (1758 mmoles) del intermedio bruto, siringaldehído alquilado con 1-metil-propilo, en 800 g de tetrahidrofurano (THF), se le añadieron 230 g (3,5 moles) de hidróxido de potasio (KOH) a temperatura ambiente. Después de calentar la mezcla de reacción agitada a reflujo durante 3,5 horas, el producto de reacción se cristalizó mediante la adición una mezcla de 1,19 kg de metanol (MeOH) y 468 g de agua, seguido de refrigeración adicional a 20°C. El producto cristalino (mezcla de tres productos diferentes) se separó por medio de filtración, se lavó con varias porciones de MeOH/agua en el filtro y se secó a 50°C. La razón molar 76,5/23,5 de los dos aldehídos debe conducir estadísticamente a una razón molar 58,5/36/5,5 en la mezcla producto, como se muestra en el esquema de más abajo. El rendimiento fue de 443 g (68%).

10

15

### Preparación de SSMIX-10

El SSMIX-10 se preparó de acuerdo con el Esquema IX.



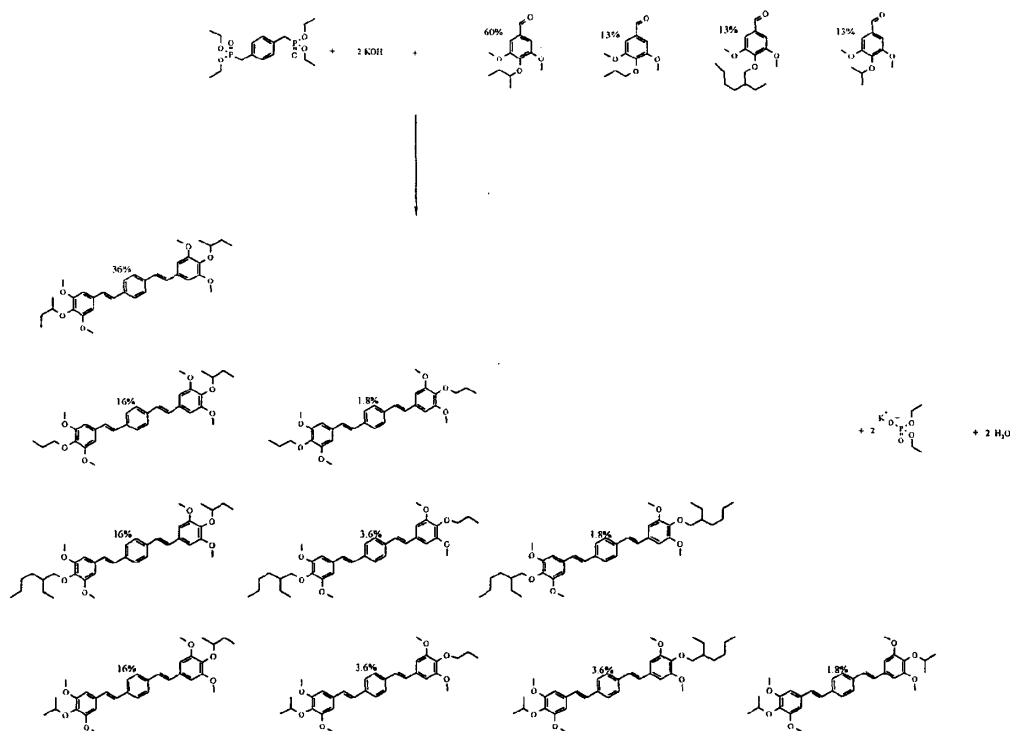
Esquema IX

5 A una mezcla de 456 g (1,2 moles) de bis-fosfonato de p-xileno, 156 g (504 mmoles) del intermedio bruto siringaldehído alquilado con 2-etil-hexilo, 119 g (504 mmoles) del intermedio bruto siringaldehído alquilado con n-propilo y 379 g (1512 mmoles) del intermedio bruto siringaldehído alquilado con 1-metil-propilo en 800 g THF, se le añadieron 230 g (3,5 moles) de KOH a temperatura ambiente. Después de calentar la mezcla de reacción agitada a reflujo durante 3,5 horas, el producto de reacción se cristalizó mediante la adición una mezcla de 1,19 kg de metanol y 0,47 kg de agua, seguido de refrigeración adicional a 20°C. El producto cristalino (mezcla de seis productos) se separó por medio de filtración, se lavó con varias porciones de metanol/agua en el filtro y se secó a 50°C. El rendimiento fue de 550 g (rendimiento teórico de 84%) de la mezcla de los seis productos esperados en la razón esperada.

10

### Preparación de SSMIX-11

El SSMIX-11 se preparó de acuerdo con el Esquema X.



15

Esquema X

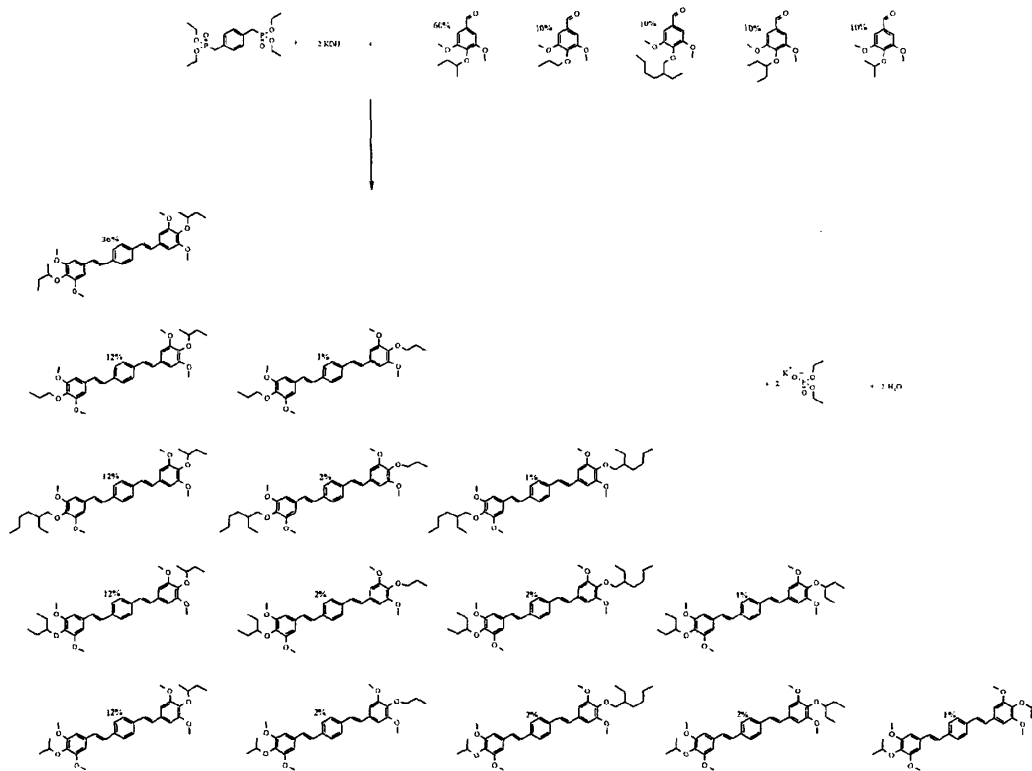
20 A una mezcla de 454 g (1,2 moles) de bis-fosfonato de p-xileno, 114 g (307 mmoles) del intermedio bruto, siringaldehído alquilado con 2-etil-hexilo, 87 g (307 mmoles) del intermedio bruto, siringaldehído alquilado con i-propilo, 90 g (307 mmoles) del intermedio bruto, siringaldehído alquilado con n-propilo, y 415 g (1380 mmoles) del intermedio bruto, siringaldehído alquilado con 1-metil-propilo, en 800 g tetrahidrofurano (THF), se le añadieron 230 g (3,5 moles) de hidróxido de potasio (KOH) a temperatura ambiente. Después de calentar la mezcla de reacción agitada a reflujo durante 3,5 horas, el producto de reacción se cristalizó mediante la adición una mezcla de 1,19 kg de metanol (MeOH) y 468 g de agua, seguido de refrigeración adicional a 20°C. El producto cristalino (mezcla de diez productos diferentes) se separó por medio de filtración, se lavó con varias porciones de MeOH/agua en el filtro y se secó a 50°C. La razón molar 60/13,3/13,3/13,3 de los cuatro aldehídos debe conducir estadísticamente a una razón molar de 36/16/16/16/3,6/3,6/3,6/1,8/1,8/1,8 en la mezcla producto, como se muestra en el esquema de más abajo. El rendimiento fue de 553 g (84%).

25

30

### Preparación de SSMIX-12

El SSMIX-12 se preparó de acuerdo con el Esquema XI.



Esquema XI

5 A una mezcla de 454 g (1,2 moles) de bis-fosfonato de p-xileno, 65,2 g (230 mmoles) del intermedio bruto siringaldehído alquilado con i-propilo, 70,4 g (230 mmoles) del intermedio bruto siringaldehído alquilado con 1-etilpropilo, 85,6 g (230 mmoles) del intermedio bruto siringaldehído alquilado con 2-etil-hexilo, 67,1 g (230 mmoles) del intermedio bruto siringaldehído alquilado con n-propilo y 415 g (1380 mmoles) del intermedio bruto siringaldehído alquilado con 1-metil-propilo en 800 g de THF, se le añadieron 230 g (3,5 moles) de KOH a temperatura ambiente. Después de calentar la mezcla de reacción agitada a reflujo durante 3,5 horas, el producto de reacción se cristalizó mediante la adición de una mezcla de 1,19 kg de metanol y 0,47 kg agua, seguido de refrigeración adicional a 20°C. El producto cristalino (mezcla de seis productos) se separó por medio de filtración, se lavó con varias porciones de metanol/agua en el filtro y se secó a 50°C. El rendimiento es de 510 g (rendimiento teórico de 78%) de la mezcla de los quince productos esperados en la razón esperada.

#### 15 EJEMPLO 5: Determinación de la Solubilidad y de la MSZW en MOP

La solubilidad de los sensibilizadores SS-01 a SS-05 y de la mezcla de sensibilizadores SSMIX-01 a SSMIX-12 en 1-metoxi-2-propanol (MOP) a 80°C y la anchura de la Zona MetaEstable (MSZW) a 80°C, se midieron con la tecnología Lasentec® FBRM® de Mettler Toledo, como se ha descrito antes.

20 Se mezclaron 350 g de un sensibilizador SS-01 a SS-05 o una mezcla de sensibilizadores SSMIX-01 a SSMIX-12 con 525 g de 1-metoxi-2-propanol. La suspensión se agitó a 350 rpm y se calentó hasta la completa disolución de todos los sensibilizadores. Todas las acciones siguientes fueron realizadas automáticamente por medio del sistema experimental utilizado. El sistema experimental estaba constituido por un reactor de laboratorio automático Labmax® de 2 litros equipado con una Sonda Lasentec® y el soporte físico Lasentec® D600, todos distribuidos por Mettler Toledo. La tecnología Lasentec® FBRM® posibilita la detección de las temperaturas de nucleación y disolución de una disolución. FBRM® representa Focused Beam Reflectance Measurement. La sonda Lasentec® mide el número y el diámetro medio de las partículas en la suspensión (el láser de la sonda Lasentec® barre continuamente, con una velocidad lineal de barrido de 2 m/s, una región de la suspensión; la luz láser es reflejada por las partículas que residen en la región barrida).

35 Se enfrió una disolución al 40 por ciento en peso a 0,2°C/minuto. Después de la detección de la nucleación, es decir cuando la tecnología Lasentec® FBRM® detecta más de 800 partículas con un diámetro medio de 1 a 20 µm, la denominada región de 'finos', la mezcla se mantuvo a la temperatura alcanzada durante 0,5 horas a medida que prosigue la cristalización. Una vez completada la cristalización, la mezcla se calentó a 0,2°C/minuto. Después de la

5 detección de solubilización, es decir cuando la tecnología Lasentec® FBRM® detecta menos de 30 partículas con un diámetro medio de partícula de 20 a 50  $\mu\text{m}$ , la denominada región de 'gruesos', la temperatura se mantuvo a la temperatura alcanzada durante 0,5 horas hasta la finalización de la solubilización. Se realizaron tres ciclos de refrigeración y calentamiento a esta concentración. La disolución se diluyó después automáticamente: a la disolución al 40 por ciento en peso, se le añadieron 125 g de 1-metoxi-2-propanol para obtener una disolución al 35 por ciento en peso. A esta nueva concentración, se realizaron tres ciclos de refrigeración y calentamiento como se ha descrito antes. Este procedimiento se repitió para una disolución al 30 % en peso, al 25 % en peso y al 20 % en peso.

10 Los datos recogidos, para cada disolución, dan como resultado la solubilidad y las curvas de nucleación según se describe en la Figura 1. La solubilidad y la Anchura de la Zona MetaEstable (MSZW) a 80°C, calculadas a partir de los datos experimentales mediante el uso de un programa de ajuste de la curva (Excel) se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Mezcla	S(MOP) 80°C	MSZW 80°C
SS-01 (COMP)	4,66	4,5
SS-02 (COMP)	10,78	4,5
SS-03 (COMP)	7,31	1,7
SS-04 (COMP)	22,76	1,6
SS-05 (COMP)	6,14	3,6
SSMIX-01 (COMP)	18,16	7,6
SSMIX-02 (COMP)	20,61	7,1
SSMIX-03 (COMP)	29,95	8,1
SSMIX-04 (COMP)	3,88	12,1
SSMIX-05 (INV)	33,63	9,6
SSMIX-06 (INV)	46,38	13,3
SSMIX-07 (INV)	39,10	13,6
SSMIX-08 (INV)	> 30,00	> 8,5
SSMIX-09 (INV)	34,36	25,7
SSMIX-10 (INV)	50,48	32,0
SSMIX-11 (INV)	32,34	20,7
SSMIX-12 (INV)	33,69	15,7

#### 15 EJEMPLO 6: Preparación de precursores para planchas de impresión PPP-01 a PPP-17

##### Soporte

20 Se desengrasó una hoja de aluminio de 0,3 mm de espesor mediante pulverización con una disolución acuosa que contenía 26 g/l de NaOH a 65°C durante 2 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 1,5 segundos. La hoja se graneó después electroquímicamente durante 10 segundos mediante el uso de una corriente alterna en una disolución acuosa que contenía 15 g/l de HCl, 15 g/l de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y 5 g/l de iones  $\text{Al}^{3+}$  a una temperatura de 37°C y una densidad de corriente de alrededor de 100 A/dm<sup>2</sup>. Después de eso, la hoja de aluminio se dismutó mediante ataque con ácido con una disolución acuosa que contenía 5,5 g/l de NaOH a 36°C durante 2 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 2 segundos. La hoja se sometió con posterioridad a oxidación anódica durante 15 segundos en una disolución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 50°C y una densidad de corriente de 17 A/dm<sup>2</sup>, después se lavó con agua desmineralizada durante 11 segundos y se sometió a post-tratamiento durante 3 segundos (por medio de pulverización) con una disolución que contenía 2,2 g/l de PVPA a 70°C, se enjuagó con agua desmineralizada durante 1 segundo y se secó a 120°C durante 5 segundos.

30 El soporte obtenido de este modo fue caracterizado por una rugosidad de la superficie Ra de 0,35-0,4  $\mu\text{m}$  (medida con un interferómetro NT1100) y tenía un peso anódico de 3,0 g/m<sup>2</sup>.

**Capas fotopolimerizables PL-01 a PL-17**

5 Las capas fotopolimerizables PL-01 a PL-17 se prepararon aplicando como recubrimiento las soluciones de las que se muestran las composiciones en la Tabla 5 sobre el soporte anteriormente descrito. El grosor en húmedo del recubrimiento fue de 20 µm. Después del secado, se obtuvo un peso seco de recubrimiento de 1,5 g/m<sup>2</sup>.

Tabla 5

<b>Ingredientes (g)</b>	<b>PL-01 (COMP)</b>	<b>PL-02 (COMP)</b>	<b>PL-03 (COMP)</b>	<b>PL-04 (COMP)</b>	<b>PL-05 (COMP)</b>	<b>PL-06 (COMP)</b>	<b>PL-07 (COMP)</b>
Edaplan	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
MEK	218,74	218,74	218,74	218,74	218,74	218,74	218,74
SS-01	3,66	-	-	-	-	-	-
SS-02	-	3,66	-	-	-	-	-
SS-03	-	-	3,66	-	-	-	-
SS-04	-	-	-	3,66	-	-	-
SS-05	-	-	-	-	3,66	-	-
SSMIX-01	-	-	-	-	-	3,66	-
SSMIX-02	-	-	-	-	-	-	3,66
Dowanol PM	505,49	505,49	505,49	505,49	505,49	505,49	505,49
FST426R	11,83	11,83	11,83	11,83	11,83	11,83	11,83
Mono Z1620	126,24	126,24	126,24	126,24	126,24	126,24	126,24
Azul Heliogen	67,46	67,46	67,46	67,46	67,46	67,46	67,46
Hostanox 03	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
HABI	5,53	5,53	5,53	5,53	5,53	5,53	5,53
MBT	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
KL7177	59,53	59,53	59,53	59,53	59,53	59,53	59,53
<b>Ingredientes (g)</b>	<b>PL-08 (COMP)</b>	<b>PL-09 (COMP)</b>	<b>PL-10 (INV)</b>	<b>PL-11 (INV)</b>	<b>PL-12 (INV)</b>	<b>PL-13 (INV)</b>	<b>PL-14 (INV)</b>
Edaplan	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
MEK	218,74	218,74	218,74	218,74	218,74	218,74	218,74
SSMIX-03	3,66	-	-	-	-	-	-
SSMIX-04	-	3,66	-	-	-	-	-
SSMIX-05	-	-	3,66	-	-	-	-
SSMIX-06	-	-	-	3,66	-	-	-
SSMIX-07	-	-	-	-	3,66	-	-
SSMIX-08	-	-	-	-	-	3,66	-
SSMIX-09	-	-	-	-	-	-	3,66
Dowanol PM	505,49	505,49	505,49	505,49	505,49	505,49	505,49
FST426R	11,83	11,83	11,83	11,83	11,83	11,83	11,83
Mono Z1620	126,24	126,24	126,24	126,24	126,24	126,24	126,24
Azul Heliogen	67,46	67,46	67,46	67,46	67,46	67,46	67,46
Hostanox 03	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
HABI	5,53	5,53	5,53	5,53	5,53	5,53	5,53

Ingredientes (g)	PL-01 (COMP)	PL-02 (COMP)	PL-03 (COMP)	PL-04 (COMP)	PL-05 (COMP)	PL-06 (COMP)	PL-07 (COMP)
MBT	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
KL7177	59,53	59,53	59,53	59,53	59,53	59,53	59,53
Ingredientes (g)	PL-15 (INV)	PL-16 (INV)	PL-17 (INV)				
Edaplan	0,85	0,85	0,85				
MEK	218,74	218,74	218,74				
SSMIX-10	3,66	-	-				
SSMIX-11	-	3,66	-				
SSMIX-12	-	-	3,66				
Dowanol PM	505,49	505,49	505,49				
FST426R	11,83	11,83	11,83				
Mono Z1620	126,24	126,24	126,24				
Azul Heliogen	67,46	67,46	67,46				
Hostanox 03	0,43	0,43	0,43				
HABI	5,53	5,53	5,53				
MBT	0,26	0,26	0,26				
KL7177	59,53	59,53	59,53				

#### Preparación de la capa sobrecapa OC-01

- 5 La capa sobrecapa OC-01, también referida como capa superior, se aplicó a partir de una disolución acuosa. La composición de una disolución de 1000 g de recubrimiento se define en la tabla 6. El grosor en húmedo del recubrimiento fue de 45  $\mu\text{m}$ . Después de secar a 110°C durante 2 minutos se obtuvo un peso seco de cobertura de 1,75 g/m<sup>2</sup>.

10

Tabla 6

Ingredientes OC-01	g
PVA-1	17,04
PVA-2	14,87
PVA-3	7,43
Acticide LA 1206	0,08
Lupasol P	0,40
Lutensol A8	0,42
Agua	960,00

#### Preparación de precursores para planchas de impresión PPP-01 a PPP-17

- 15 En la parte superior de las capas fotopolimerizables aplicadas como recubrimiento PL-01 a PL-17, se aplicó la capa sobrecapa OC-01 anteriormente descrita. Sin embargo, para evaluar mejor la propensión de las diferentes capas fotopolimerizables a la cristalización del sensibilizador, antes de la aplicación de la capa sobrecapa, las capas fotopolimerizables se 'doparon' con los sensibilizadores o la mezcla de sensibilizadores utilizados en las capa fotopolimerizables. Además, después de secar las capas fotopolimerizables, la planchas se fijaron sobre una superficie plana, mantenida dicha superficie a 50°C. Un rodillo de caucho se contaminó sobre su anchura con una
- 20 pequeña cantidad de sensibilizador o mezcla de sensibilizador. El rodillo de caucho contaminado se laminó después sobre la capa fotopolimerizable. El polvo superfluo se eliminó frotándolo con una almohadilla de algodón. Después



de este tratamiento de 'dopado', la capa sobrecapa se aplicó sobre la capa fotopolimerizable 'dopada', dando como resultado los precursores para planchas de impresión PPP-01 a PPP-17.

#### **Evaluación del precursor para planchas de impresión PPP-01 a PPP-17**

Cada precursor para planchas de impresión se cortó en dos partes. Una parte se envejeció a 50°C durante 4 días, referida esta parte como precursor para planchas de impresión 'envejecido'. La otra parte es referida como la parte 'de nueva aportación'. Las partes 'envejecida' y 'de nueva aportación' se unieron con cinta de nuevo antes de su exposición, precalentamiento y revelado.

#### **Exposición**

La exposición se llevó a cabo a 1200 dpi en un filmador de plancha violeta Advantage DL3850, asequible de Agfa Graphics NV. Los precursores para planchas de impresión 'de nueva aportación' y 'envejecido' se expusieron a una cuña escalonada UGRA (constante de cuña = 0,15). El nivel de exposición elegido equivalió a una etapa 1 de sólido (o incluso menos) en la reproducción de la cuña escalonada UGRA en la plancha de impresión después de la exposición, precalentamiento y revelado, lo que significa que el precursor para planchas de impresión fue muy infraexpuesto. Este nivel de exposición permitió una mejor evaluación de la tendencia a la cristalización del sensibilizador o de los sensibilizadores en la capa de registro de imagen de los precursores.

Otra muestra 'de nueva aportación' de cada precursor para planchas de impresión se expuso con el fin de determinar su sensibilidad. Esta es la densidad de energía ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) requerida para obtener una densidad de al menos 97 % de la Dmax (la Dmax es la densidad máxima de sólidos que se puede obtener) después del precalentamiento y el procesamiento en la etapa 3 de la reproducción de la cuña escalonada UGRA sobre la plancha de impresión.

#### **Precalentamiento**

Después de la exposición se realizó un tratamiento de precalentamiento en la unidad de precalentamiento de un procesador VSP-85 (velocidad = 1,2 m/min; temperatura medida en la parte trasera del precursor para planchas de impresión = 110°C). Un procesador VSP-85 es asequible comercialmente de Agfa Graphics NV.

#### **Revelado**

Después del precalentamiento, la planchas se revelaron en un procesador VSP-85 con revelador PL10, asequible de Agfa Graphics NV, a 24°C y a una velocidad de 1,2 m/min.

#### **Impresión**

La impresión se realizó en una prensa de impresión Heidelberg GTO52 equipada con un sistema de humectación Dahlgren con tinta K+E 800 y Rotaprint Rotamatic al 100% como solución de humectación.

#### **Evaluación de la cristalización**

La evaluación del comportamiento de cristalización se realizó sobre las planchas de impresión 'envejecidas', después de una (infra)exposición, precalentamiento y revelado. Puesto que la aparición de micro-cristales en la capa fotopolimerizable dio como resultado localmente un descenso del grado de polimerización: una parte de, o incluso la capa fotopolimerizable completa se eliminó después del revelado, dando como resultado rayas de menor densidad. La aparición de estas impresiones o rayas se evaluó visualmente y se clasificó, teniendo en cuenta el número de impresiones o rayas, su anchura y su profundidad. Cuando se eliminó la capa completa, se observó la menor densidad (Dmin). Las muestras se clasificaron de acuerdo con la siguiente escala:

6 : Sin impresiones visibles

5 : Pequeñas impresiones visibles sin zonas de Dmin

4 : Pequeñas impresiones visibles casi sin zonas de Dmin

3 : Impresiones visibles con zonas de Dmin limitadas

2 : Impresiones visibles con zonas de Dmin sobre la anchura completa de las impresiones

1 : Impresiones visibles con zonas de Dmin grandes y amplias

Los resultados de la evaluación de la tendencia a la cristalización de la planchas de impresión PP-01 a PP-17 se muestran en la Tabla 7, junto con algunas propiedades litográficas.

Tabla 7

PPP	Sensibilidad de la plancha 'de nueva aportación' ( $\mu\text{J}/\text{m}^2$ )	Nivel de impresiones o rayas en la plancha 'envejecida'	Ganancia de Punto en Plancha @ 40% @ 110 lpi de la plancha 'de nueva aportación'	Resultado Litográfico de la plancha 'de nueva aportación'
PPP-1 (COMP)	33	1	10,6	Correcto
PPP-2 (COMP)	36	1	10,5	Correcto
PPP-3 (COMP)	32	1	11,0	Correcto
PPP-4 (COMP)	31	1	9,8	Correcto
PPP-5 (COMP)	30	1	9,8	Correcto
PPP-6 (COMP)	32	2	9,7	Correcto
PPP-7 (COMP)	30	1	11,5	Correcto
PPP-8 (COMP)	34	3	10,8	Correcto
PPP-9 (COMP)	32	1	9,9	Correcto
PPP-10 (INV)	32	6	9,9	Correcto
PPP-11 (INV)	31	6	10,1	Correcto
PPP-12 (INV)	33	6	10,4	Correcto
PPP-13 (INV)	31	6	10,2	Correcto
PPP-14 (INV)	31	6	10,2	Correcto
PPP-15 (INV)	35	6	10,3	Correcto
PPP-16 (INV)	33	6	10,0	Correcto
PPP-17 (INV)	33	6	9,9	Correcto

5 A partir de la Tabla 7 resulta evidente que todos los precursores para planchas de impresión de la invención que comprenden una mezcla de sensibilizadores que tienen en MOP a 80°C una solubilidad de al menos 30 % en peso y preferiblemente una MSZW de al menos 8,5°C, medida a una velocidad de refrigeración de 0,2°C por minuto, están caracterizados por una alta sensibilidad, una buena vida útil y propiedades litográficas mejoradas de la plancha de impresión resultante.

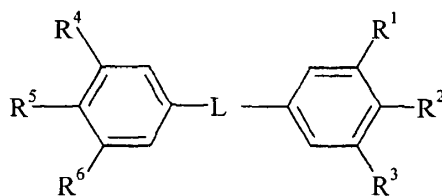
REIVINDICACIONES

1. Un precursor para planchas de impresión litográfica que comprende una capa de registro de imagen, siendo dicha capa de registro de imagen fotopolimerizable después de su exposición a la luz actínica y conteniendo una mezcla de sensibilizadores diferentes **caracterizado porque** dicha mezcla de sensibilizadores tiene en 1-metoxi-2-propanol a 80°C una solubilidad de al menos 30 % en peso cuando se determinó de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 5.

2. El precursor para planchas de impresión litográfica de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha mezcla de sensibilizadores tiene en 1-metoxi-2-propanol a 80°C una Anchura de la Zona MetaEstable (MSZW) de al menos 8,5°C, medida dicha MSZW a una velocidad de refrigeración y calentamiento de 0,2°C/minuto mediante el uso del método descrito en el ejemplo 5.

3. El precursor para planchas de impresión litográfica de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, donde dicha mezcla de sensibilizadores comprende al menos tres sensibilizadores diferentes.

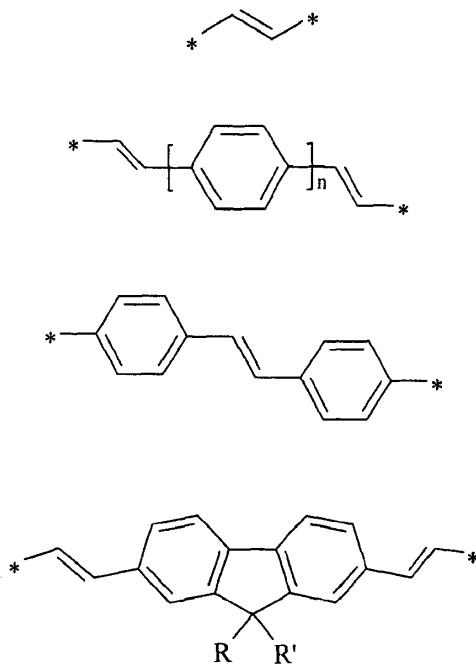
4. El precursor para planchas de impresión litográfica de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, donde dicha mezcla de sensibilizadores es una mezcla de sensibilizadores diferentes de acuerdo con la fórmula I,

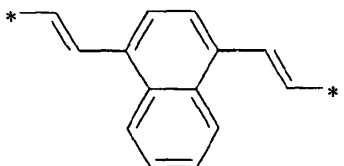
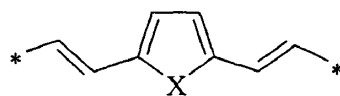


Fórmula I

donde R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido opcionalmente, un grupo alcoxi sustituido opcionalmente, un grupo ciano, un átomo de halógeno, un grupo dialquilamino, un grupo alquilarilamino o un grupo diarilamino;

L es un grupo conector divalente sustituido opcionalmente seleccionado de la lista que consiste en:





;

n es un número entero de 0 a 2;

5 X representa S, O o NR<sup>x</sup>;

\* representa las posiciones de unión del grupo conector L a los grupos fenilo de Fórmula I;  
R, R' y R<sup>x</sup> representan un grupo alquilo sustituido opcionalmente.

10 **5.** El precursor para planchas de impresión litográfica de acuerdo con la reivindicación 4, donde R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> son grupos alcoxi.

**6.** El precursor para planchas de impresión litográfica de acuerdo con la reivindicación 5, donde R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>6</sup> son grupos metoxi y R y R' son grupos alcoxi que tienen de 3 a 15 átomos de carbono.

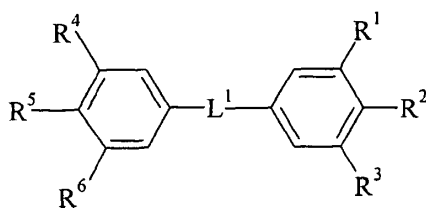
15 **7.** El precursor para planchas de impresión litográfica de acuerdo con la reivindicación 6, donde para al menos un sensibilizador R<sup>5</sup> o R<sup>2</sup> son grupos alcoxi ramificados que tienen de 3 a 15 átomos de carbono.

20 **8.** El precursor para planchas de impresión litográfica de acuerdo con la reivindicación 7, donde para al menos un sensibilizador R<sup>5</sup> o R<sup>2</sup> comprenden un átomo de carbono asimétrico.

**9.** El precursor para planchas de impresión litográfica de acuerdo con las reivindicaciones 4 a 8, donde para al menos un sensibilizador R<sup>1</sup> ≠ R<sup>4</sup> o R<sup>2</sup> ≠ R<sup>5</sup> o R<sup>3</sup> ≠ R<sup>6</sup>.

25 **10.** El precursor para planchas de impresión litográfica de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 9, donde dicho al menos un sensibilizador está presente en una cantidad de al menos 25 por ciento en peso con respecto al peso total del sistema sensibilizador.

**11.** La plancha de impresión litográfica de acuerdo con la reivindicaciones 4 a 10, donde dicha mezcla de sensibilizadores es una mezcla de sensibilizadores diferentes de acuerdo con la fórmula II,



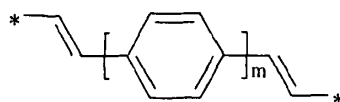
Fórmula II

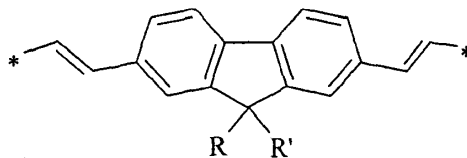
30

donde

R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> tienen el mismo significado que en la Fórmula I.

L<sup>1</sup> es un grupo conector divalente sustituido opcionalmente seleccionado de la lista que consiste en:





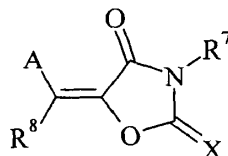
donde

m es 1 o 2,

\* representa las posiciones de unión del grupo conector L<sup>1</sup> a los grupos fenilo de Fórmula II;

5 R y R' representan un grupo alquilo sustituido opcionalmente.

12. El precursor para planchas de impresión litográfica de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, donde dicha mezcla de sensibilizadores es una mezcla de sensibilizadores diferentes de acuerdo con la fórmula VI,



Fórmula VI

donde

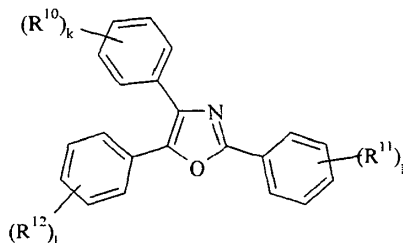
A representa un anillo aromático que puede tener un sustituyente o un heteroanillo que puede tener un sustituyente;

X representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o N-(R<sup>9</sup>);

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo atómico no metálico monovalente;

15 A y R<sup>8</sup> y R<sup>7</sup> y R<sup>9</sup> se pueden combinar entre sí para formar un anillo alifático o aromático.

13. El precursor para planchas de impresión litográfica de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, donde dicha mezcla de sensibilizadores es una mezcla de sensibilizadores diferentes de acuerdo con la fórmula VII,



Fórmula VII

donde

R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> se seleccionan independientemente entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo sustituido opcionalmente, un grupo arilo sustituido opcionalmente que también puede estar fusionado, un grupo arilalquilo sustituido opcionalmente, un grupo NR<sup>13</sup> R<sup>14</sup> y un grupo -OR<sup>15</sup>, donde R<sup>13</sup> y

25 R<sup>14</sup> se seleccionan independientemente entre un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, arilo o aralquilo;

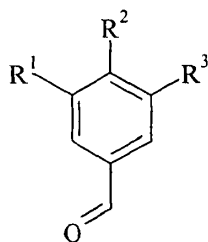
R<sup>15</sup> es opcionalmente un grupo alquilo, arilo o aralquilo o un átomo de hidrógeno;

k, l y p son independientemente 0 o un número entero de 1 a 5.

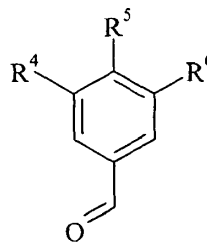
14. El precursor para planchas de impresión litográfica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el recubrimiento fotopolimerizable comprende adicionalmente un compuesto de hexaarilbisimidazol como fotoiniciador.

15. El precursor para planchas de impresión litográfica de acuerdo con la reivindicación 14, donde la capa fotopolimerizable comprende adicionalmente un compuesto mercaptobenzotiazol como co-iniciador.

16. Un procedimiento para preparar las mezclas de sensibilizadores como se define en la reivindicación 11, haciendo reaccionar al menos dos aldehídos diferentes de acuerdo con las Fórmulas III y IV;

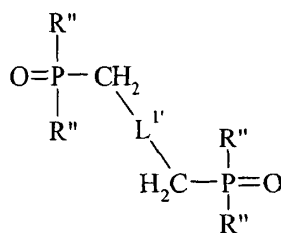


Fórmula III



Fórmula IV

con un bis-fosfonato de acuerdo con la Fórmula V,



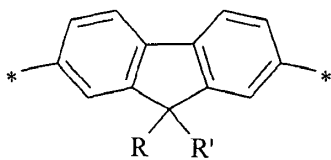
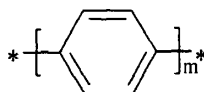
Fórmula V

donde

$R^1$  a  $R^6$  representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido opcionalmente, un grupo alcoxi sustituido opcionalmente, un grupo ciano o un átomo de halógeno;

$R''$  es un grupo alcoxi o un grupo fenilo;

$L^{1'}$  es un grupo conector divalente sustituido opcionalmente seleccionado de la lista que consiste en:



;

15 m es 1 o 2;

\* representa las posiciones de unión del grupo conector  $L^{1'}$ ;

R y R' representan un grupo alquilo sustituido opcionalmente.

20 **17.** Un método para la elaboración de una plancha de impresión que comprende de las etapas de:

- proporcionar un precursor para planchas de impresión litográfica como se define en las reivindicaciones 1 a 15;
- exponer a modo de imagen dicho precursor a un láser que emite luz actínica;
- precalentar opcionalmente dicho precursor expuesto;
- revelar dicho precursor.

25 **18.** El método de acuerdo con la reivindicación 17, donde dicha luz actínica tiene una densidad de energía, medida en la superficie de la plancha, de  $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  o menor.

**19.** El método de acuerdo con las reivindicaciones 17 y 18, donde dicha luz actínica tiene una longitud de onda de 300 a 500 nm.

30 **20.** El método de acuerdo con las reivindicaciones 17 a 19, donde el revelado se realiza en una solución de goma.