



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 449**

51 Int. Cl.:
B41C 1/10 (2006.01)
B41N 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07114332 .5**
96 Fecha de presentación : **14.08.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2025512**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2009**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de una placa de impresión litográfica.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.08.2011

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

72 Inventor/es: **Loccufier, Johan;**
Lingier, Stefaan y
Mark, Lens

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 363 449 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

Procedimiento para la fabricación de una placa de impresión litográfica

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar una placa de impresión litográfica en el que precursor expuesto a modo de imagen que se desarrolla con una solución de desarrollo alcalina en el que un agente de inhibición de sedimentos está presente en dicho precursor o en dicha solución de desarrollo, o en dicho precursor y en dicha solución de desarrollo, y en el que dicho agente de inhibición de sedimentos es un compuesto de triazaindolisina. La presente invención se refiere también a un precursor de placa de impresión litográfica que comprende dicho agente de inhibición de sedimentos.

15 **Antecedentes de la invención**

La impresión litográfica típicamente implica el uso de un llamado maestro de impresión, tal como una placa de impresión que se monta en un cilindro de una prensa de impresión rotativa. El maestro lleva una imagen litográfica en su superficie y se obtiene una impresión mediante la aplicación de tinta a dicha imagen y luego se transfiere la tinta del maestro a un material receptor, que es típicamente papel. En la impresión litográfica convencional, la tinta, así como una solución de fuente acuosa (también llamado líquido amortiguador) se suministran a la imagen litográfica, que consiste en áreas oleofílicas (o hidrofóbicas, es decir, que aceptan tinta, que repelen el agua), así como áreas hidrofílicas (u oleofóbicas, es decir, que aceptan el agua, repelen la tinta). En la llamada impresión driográfica, la imagen litográfica consiste en áreas que aceptan tinta y que no aceptan tinta (repelen tinta) y durante la impresión driográfica, sólo se suministra tinta al maestro. Los maestros de impresión se obtienen generalmente mediante exposición a modo de imagen y procesamiento de un material de imagen llamado precursor de placa. Un precursor de placa de trabajo positivo típico comprende un soporte hidrofílico y un recubrimiento oleofílico que no se disuelve fácilmente en un desarrollador alcalino acuoso en el estado no expuesto y se vuelve soluble en el desarrollador después de la exposición a radiación. Además de los materiales de imagen fotosensibles bien conocidos que son adecuados para la exposición UV de contacto a través de una máscara de película (las llamadas placas pre-sensibilizadas), también los precursores de placa de impresión sensibles al calor se han vuelto muy populares. Estos materiales térmicos ofrecen la ventaja de la estabilidad a la luz del día y son especialmente utilizados en el llamado procedimiento de ordenador a placa (CtP) en el que el precursor de placa se expone directamente, es decir, sin el uso de una máscara de película. El material es expuesto al calor o a luz infrarroja y el calor generado provoca un proceso (físico) químico, tal como la ablación, la polimerización, la insolubilización mediante reticulación de un polímero o mediante la coagulación de partículas de látex de polímero termoplástico, y la solubilización mediante la destrucción de las interacciones intermoleculares o por el aumento de la penetración de una capa de barrera de desarrollo. Aunque algunos de estos procesos térmicos permiten la fabricación de placas sin procesamiento húmedo, las placas térmicas más populares forman una imagen mediante una diferencia de solubilidad inducida por calor en un desarrollador alcalino entre las zonas expuestas y no expuestas del recubrimiento. El recubrimiento comprende típicamente un ligando oleofílico, cuya velocidad de disolución en el desarrollador puede reducirse (trabajo negativo) o aumentarse (trabajo positivo) mediante la exposición a modo de imagen. Típicamente, la resina oleofílica en una placa sensible al calor es una resina fenólica, tal como, novolac, resol o una resina polivinilfenólica. La resina fenólica se puede modificar químicamente, con lo cual la unidad monomérica fenólica es sustituida por un grupo tal como se describe en los documentos WO99/01795, EP 934 822, EP 1 072 432, US 3929488, WO 2004/035687, WO 2004/035686, WO 2004/035.645, WO 2004/035310. La resina fenólica también se puede mezclar con otros polímeros tal como se describe en los documentos WO2004/020484, US 6,143,464, WO2001/09682, EP 933 682, WO99/63407, W02002/53626, EP 1 433 594 y EP 1 439 058. El recubrimiento puede también estar compuesto por dos o más capas, comprendiendo cada una de ellas una o más de las resinas descritas anteriormente, tal como se describe, por ejemplo en EP 864420, EP 909657, EP-A-1011970, EP-A-1263590, EP-A-1268660, EP-A-1072432, EP-A-1120246, EP-A-1303399, EP-A-1311394, EP-A-1211065, EP-A-1368413, EP-A-1241003, EP-A-1299238, EP-A-1262318, EP-A-1275498, EP -A-1291172, WO2003/74287, W02004/33206, EP-A-1433594 y EP-1439058 A.

Para una placa térmica de trabajo positivo, un inhibidor de la disolución se añade a una resina fenólica como ligando, mediante el cual se reduce la velocidad de disolución del recubrimiento. Al calentarse, esta velocidad reducida de disolución del recubrimiento es mayor en las áreas expuestas en comparación con las áreas no expuestas, lo que resulta en una diferencia suficiente en la solubilidad del recubrimiento después de la grabación a modo de imagen mediante calor o radiación IR. Muchos inhibidores de disolución diferentes son conocidos y descritos en la literatura, tales como compuestos orgánicos que tienen un grupo aromático y un sitio de unión de hidrógeno o polímeros o tensioactivos que comprenden siloxano o unidades de fluoroalquilo.

Durante el procesamiento, la solubilidad diferencial conduce a la eliminación de las áreas sin imagen (no impresas) del recubrimiento, revelando así el soporte hidrofílico, mientras que las áreas de imagen (impresas) del recubrimiento permanecen sobre el soporte. De este modo, el recubrimiento de las áreas sin imagen (no impresas) se solubiliza en la solución de desarrollo alcalina y los ingredientes que constituyen el recubrimiento se acumulan en la solución de desarrollo y puede dar lugar a la formación de sedimentos. Bajo sedimentos se entiende todo tipo de

materias insolubles, tales como productos no disueltos, floculados o precipitados o estructuras de gel, formadas en la solución de desarrollo mediante la interacción entre los componentes del recubrimiento y la solución de desarrollo. Esta materia insoluble puede adherirse en la superficie de la placa, perjudicando a la imagen en la placa y también pueden contaminar la estación de desarrollo mediante la adhesión sobre la superficie de los rodillos y los tanques de desarrollo. Como resultado de la formación de sedimentos, el proceso de desarrollo puede verse obstaculizado (aumento de la viscosidad de la solución de desarrollo, que afecta a la imagen en la placa y contaminación de la estación de desarrollo, obstrucción de los filtros) y la solución de desarrollo debe cambiarse regularmente.

El documento WO 97/39894 describe una composición sensible al calor oleofílica que comprende un polímero soluble en un desarrollador acuoso, y un compuesto de inhibición tal como un compuesto heterocíclico que contiene nitrógeno (por ejemplo, quinolina y 1,2,4-triazol), que reduce la solubilidad acuosa del polímero, y en el que la solubilidad de la composición en el desarrollador se incrementa después del calentamiento.

El documento EP 1 439 058 describe un precursor de placa de impresión planográfico que incluye un soporte hidrofílico y, sobre el mismo, una capa inferior, que comprende un compuesto de tiazol, y una capa de formación de la imagen. La solución de desarrollo puede comprender bencimidazol.

El documento WO 2004/020484 describe un precursor de placa de impresión litográfica sensible al calor de trabajo positivo que comprende un sustrato con un tratamiento previo opcional y un recubrimiento sensible al calor de trabajo positivo. El recubrimiento puede comprender un compuesto de triazol o un compuesto de benzotiazol.

El documento US 2002/0132193 describe una solución de desarrollo para una fotoresistencia que comprende un compuesto de amina alicíclico tal como pirrol, pirrolidina, pirrolidona, piridina, morfolina, pirazina, piperidina, oxazol o tiazol, y un alcalino compuesto no metálico.

El documento WO 2005/001571 describe una composición sensible a infrarrojos que comprende una cadena de agentes de transferencia, tales como 2-mercaptobenzimidazol, 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobenzoxazol o 3-mercapto-1,2,4-triazol.

El documento US 6.162.575 describe un proceso para fabricar una placa de impresión litográfica, que comprende someter un material de impresión litográfica que tiene núcleos de desarrollo físico entre un soporte de aluminio anodizado y una capa de emulsión de haluro de plata a exposición y luego procesar el material con una solución de desarrollo que contiene un metal alcalino-térreo. La solución de desarrollo también puede comprender un compuesto de anillo heterocíclicos que contiene nitrógeno que tiene un grupo mercapto y un grupo tiona, tal como los derivados de imidazol, benzimidazol, tiazol, benzotiazol, oxazol, benzoxazol, triazol, tiadiazol, oxatiazol, oxadiazol, tetrazol, piridina, quinolina, piridazina, pirazina, trazina o triazolina.

El documento EP 517 245 describe un desarrollador de material sensible a la luz capaz de procesar un material de placa de impresión litográfica sensible a la luz. El desarrollador comprende un agente alcalino, un agente tensoactivo aniónico y un elemento anti-niebla de material fotográfico de haluro de plata, tal como los derivados de bencimidazol, benzotiazol o tetrazol.

Descripción de la invención

Es un aspecto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la fabricación de una placa de impresión litográfica sensible al calor, con la que se obtienen excelentes propiedades de impresión y en la que la aparición de sedimentos se inhibe o se reduce. Este objeto se realiza mediante el procedimiento definido en la reivindicación 1, que tiene la característica de que el precursor o la solución de desarrollo o el precursor y la solución de desarrollo comprenden un agente de inhibición de sedimentos que es un compuesto de triazaindolisina. También es un aspecto de la invención proporcionar un precursor de placa de impresión litográfica, tal como se define en la reivindicación 8 que comprende un agente de inhibición de sedimentos que es un compuesto de triazaindolisina. Realizaciones específicas de la invención se definen en las reivindicaciones dependientes.

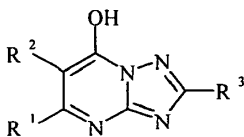
Descripción detallada de la invención

De conformidad con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de una placa de impresión litográfica que comprende las etapas de:

- (1) proporcionar un precursor de placa de impresión litográfica sensible al calor que comprende un soporte que tiene una superficie hidrofílica, o que está provista de una capa hidrofílica, un recubrimiento sensible al calor,
- (2) exponer dicho precursor a modo de imagen con radiación infrarroja o calor, y
- (3) desarrollar dicho precursor expuesto a modo de imagen con una solución alcalina de desarrollo,

caracterizado porque un agente de inhibición de sedimentos está presente en dicho precursor o en dicha solución de desarrollo o en dicho precursor dicha solución de desarrollo, y en el que dicho agente de inhibición de sedimentos es un compuesto de triazaindolisina, que tiene una estructura de acuerdo con la fórmula I,

(Formula I)



en donde

5 R¹ es hidrógeno, un grupo alquilo, alquenilo, aralquilo, alquinilo, alcarilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, -OR⁴, -COOR⁵, -CO-NR⁶R⁷, -NR⁸-CO-R¹² o -NR¹⁰R¹¹;

R² es hidrógeno, un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, un

10 R³ es hidrógeno, un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, alcarilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, -SR⁹, -COOR⁵, -CO-NR⁶R⁷, -NR⁸-CO-R¹² o -NR¹⁰R¹¹;

R⁴ a R¹¹ son seleccionados independientemente entre hidrógeno, un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, alcarilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

15 R¹² se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, alcarilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido -OR¹³ o -NR¹⁰R¹¹;

R¹³ se selecciona entre un alquilo grupo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, alcarilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, o cada uno de R¹ y R², R⁶ y R⁷, R⁸ y R¹² o R¹⁰ y R¹¹ representan los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 7 miembros.

20 En una realización preferida, R¹ y R² se seleccionan independientemente entre hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido.

En otra realización preferida, R³ se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido con 1 a 5 átomos de carbono, o -SR¹², más preferiblemente R³ es hidrógeno.

25 Dicho grupo opcionalmente sustituido de dicho grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, alcarilo, arilo o heteroarilo tal como se define en cada uno de los grupos R¹ a R¹³ es preferiblemente un grupo hidrofílico. Dicho grupo hidrofílico se selecciona preferiblemente entre un ácido carboxílico o su sal, un ácido sulfónico o su sal, un ácido sulfúrico o su sal, un ácido fosfónico o su sal, un ácido fosfórico o su sal, y un alcohol aromático o su sal, un grupo hidroxilo, un grupo tiol, un grupo sulfonamida, un grupo hidrofílico no iónico tal como un grupo de óxido de etileno o una cadena polimérica de dos o más grupos de óxido de etileno (por ejemplo, 3 a 50 grupos de óxido de etileno), o una combinación de dos o más de estos grupos hidrofílicos. Mediante la incorporación de este grupo hidrófilo en al menos uno de los grupos de R¹ a R¹³, se puede mejorar la solubilidad del compuesto de triazaindolizina utilizado en la presente invención en la solución de desarrollo.

35 En otra realización preferida de la presente invención, la solubilidad de los compuestos de triazaindolizina utilizados en la presente invención en la solución de desarrollo se puede mejorar mediante la adición a la solución de desarrollo de un compuesto de solubilización tal como un disolvente orgánico, preferentemente un solvente orgánico miscible en agua, un tensioactivo, preferiblemente un tensioactivo aniónico o no iónico, un agente complejante, un agente quelante o una combinación de estos compuestos.

40 En otra realización preferida de la presente invención, el compuesto de triazaindolizina utilizado en la presente invención es soluble en la solución de desarrollo a la temperatura del proceso de desarrollo. Esta temperatura está comprendida preferentemente entre 18°C y 30°C, preferiblemente entre 20°C y 25°C, más preferiblemente 20°C.

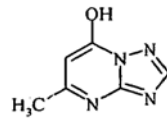
45 En una realización más preferida de la presente invención, el compuesto de triazaindolizina utilizado en la presente invención es soluble en la solución de desarrollo a 20°C durante al menos 1 g/l, preferiblemente por lo menos 2 g/l, preferiblemente por lo menos 3 g/l.

50 En otra realización preferida de la invención, el compuesto de triazaindolizina utilizado en la presente invención es soluble en una solución alcalina de agua de pH 12 a 20°C durante al menos 1 g/l, preferiblemente por lo menos 2 g/l, más preferiblemente al menos 3 g/l.

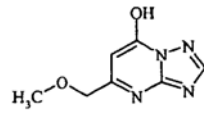
Ejemplos de compuestos de triazaindolizina utilizados en la presente invención son:

55

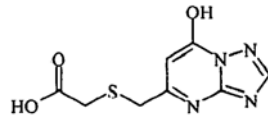
Triazaindolisina-01



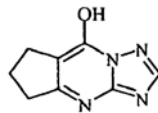
Triazaindolisina-02



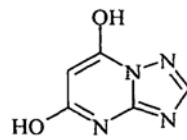
Triazaindolisina-03



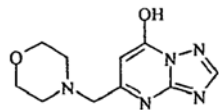
Triazaindolisina-04



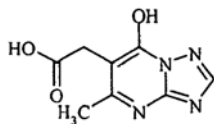
Triazaindolisina-05



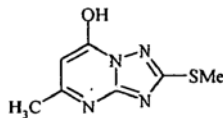
Triazaindolisina-06



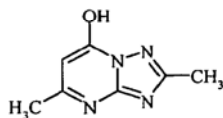
Triazaindolisina-07



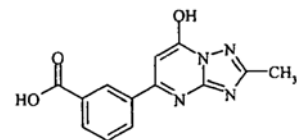
Triazaindolisina-08



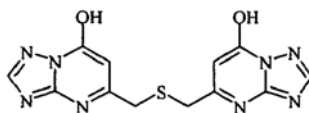
Triazaindolisina-09



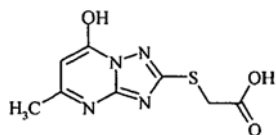
Triazaindolisina-10



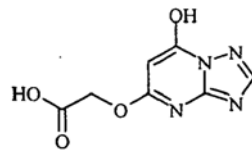
Triazaindolisina-11



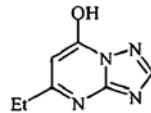
Triazaindolisina-12



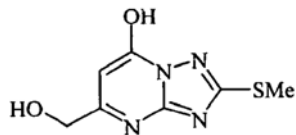
Triazaindolisina-13



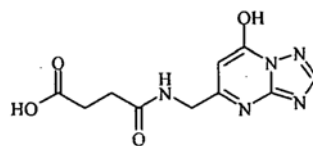
Triazaindolisina-14



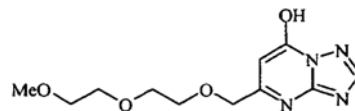
Triazaindolisina-15



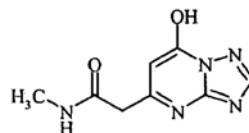
Triazaindolisina-16



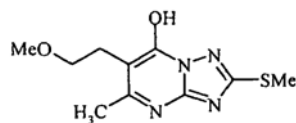
Triazaindolisina-17



Triazaindolisina-18



Triazaindolisina-19



5 De acuerdo con la presente invención, por lo menos dos de dichos compuestos de triazaindolisina pueden estar presentes, opcionalmente unidos entre sí mediante un grupo de enlace. Dicho grupo de enlace puede ser un grupo que está sustituido en por lo menos uno de los grupos R1 a R13 de cada compuesto de triazaindolisina unido. El grupo de enlace se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo de alqueno lineal, ramificado o cíclico tal

5 como un grupo de metileno, etileno, propileno, butileno, ciclohexametileno o 1-metil-etileno; un grupo arileno tal como un un grupo de fenileno, naftaleno o heteroarileno, un grupo de arilalquileo tal como un grupo de bencilo, un grupo de oxi-alquileo tal como óxido de metileno, grupo de óxido de etileno u óxido de propileno, un grupo oxi-arileno u oxi-heteroarileno tal como el óxido de fenileno; -O-, -S-, -C(=O)-, -C(=S)-, -SO₂-, -SO₂-NRa-, -NRaRb-, -N=N-, o una combinación de dos o más de estos grupos, en donde Ra y Rb son independientemente hidrógeno o un grupo de alquilo, alqueno, alquino, aralquilo, arilo, alcarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. El grupo de enlace puede ser bivalente cuando dos compuestos de triazaindolisina están unidos, trivalente, cuando tres compuestos de triazaindolisina están unidos, o tetravalente cuando cuatro compuestos de triazaindolisina están unidos. Se prefiere un grupo de enlace divalente. Trazaindolisina-11 es un ejemplo de un compuesto de triazaindolisina.

10 Durante el desarrollo de un precursor de placa de impresión litográfica sensible al calor expuesto a modo de imagen, el agente de inhibición de sedimentos está presente en la solución de desarrollo acuosa alcalina.

15 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el agente de inhibición de sedimento está presente en la solución de desarrollo alcalina en el inicio del proceso de desarrollo.

20 De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, el agente de inhibición de sedimento se agrega a la solución de desarrollo alcalina durante el proceso de desarrollo, de preferencia como una solución o dispersión. En una realización más preferida, el agente de inhibición de sedimento se agrega a la solución de desarrollo alcalina mediante la adición de una solución que comprende la reposición del agente de inhibición de sedimento durante el proceso de desarrollo.

25 De acuerdo con otra realización preferida de la invención, el agente de inhibición de sedimento se agrega a la solución de desarrollo alcalina durante el proceso de desarrollo mediante la eliminación de al menos una parte del recubrimiento del precursor que abarca el agente de inhibición de sedimento. El agente de inhibición de sedimento puede estar presente en el recubrimiento sensible al calor, una capa superior y/o una capa en el lado trasero de la placa.

30 Solución de desarrollo

La solución de desarrollo alcalina acuosa (en lo sucesivo como "desarrollador") puede comprender un agente alcalino. La composición de dicha solución alcalina acuosa se puede seleccionar a partir de los desarrolladores alcalinos convencionales.

35 La solución de desarrollo alcalina acuosa utilizada en la presente invención tiene preferiblemente un valor de pH de por lo menos 10, más preferiblemente de al menos 11,5, más preferiblemente de al menos 12. No hay límite máximo específico para el pH, pero el pH usualmente no es superior a 14.

40 El agente alcalino incluye agentes alcalinos inorgánicos como el hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, fosfato terciario de sodio, fosfato terciario de potasio, fosfato terciario de amonio, fosfato secundario de sodio, fosfato secundario de potasio, fosfato secundario de amonio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de amonio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, bicarbonato de amonio, borato de sodio, borato de potasio y el borato de amonio y citrato de potasio, citrato de sodio, y similares.

45 El agente alcalino puede también incluir agentes alcalinos orgánicos como monometilamina, dimetilamina, trimetilamina, monoetilamina, dietilamina, trietilamina, monoisopropilamina, diisopropilamina, triisopropilamina, n-butilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina, etilendiamina, piridina y similares.

50 La solución acuosa alcalina puede incluir también un silicato alcalino. El silicato alcalino puede ser aquellos que presentan una alcalinidad cuando se disuelve en agua, y ejemplos de los mismos incluyen un silicato metal alcalino y metasilicato metal alcalino como el silicato de sodio, metasilicato de sodio, silicato de potasio y silicato de litio, y silicato de amonio. Dicho de silicato alcalino puede ser utilizado solo o en combinación.

55 El rendimiento de la solución de desarrollo acuosa alcalina puede ser fácilmente modulado mediante el ajuste de una relación molar de silicatos alcalinos e hidróxidos de metales alcalinos, representada por el óxido de silicio (SiO₂) y un óxido alcalino (M₂O, donde M representa un metal alcalino o un grupo amonio). La solución acuosa alcalina tiene preferentemente una relación molar SiO₂/M₂O 0,5 a 3,0, y más preferiblemente de 1,0 a 2,0. Cuando la relación molar SiO₂/H₂O es menor que 0,5, la alcalinidad de la solución se refuerza para provocar un efecto nocivo, como el grabado de una placa de aluminio que se utiliza generalmente como sustrato en un precursor de la placa de impresión litográfica. Cuando la relación molar SiO₂/H₂O es más de 3,0, el rendimiento de la solución de desarrollo puede ser degradado. La concentración de silicato alcalino en el desarrollador varía generalmente de 1 a 14% en peso, preferentemente de 3 a 14% en peso, y más preferiblemente de 4 a 14% en peso. Cuando dicha concentración es inferior al 1% en peso, el desempeño del desarrollo o la capacidad de tratamiento pueden ser degradado. Cuando dicha concentración es más del 14% en peso, pueden ser fácilmente generados materiales

precipitados o cristales, y la gelificación puede ser fácilmente causada durante la neutralización de residuos líquidos, resultando en un obstáculo para la eliminación de residuos.

5 El desarrollador basado en una solución acuosa alcalina puede comprender también un azúcar no reductor. El azúcar no reductor indica azúcares reductores que tienen ninguna propiedad reductora debido a la ausencia de un grupo aldehído libre o un grupo cetona libre. Dicho azúcar no reductor se clasifica en oligosacáridos de tipo trehalosa en donde un grupo reductor y otro grupo reductor hacen un enlace, glucósidos en donde un grupo reductor en un azúcar está vinculado a un compuesto no-azúcar y alcoholes de azúcar que se producen por la reducción de un azúcar con hidrogenación. Dichos oligosacáridos de tipo trehalosa incluyen sacarosa y trehalosa, y dichos glucósidos incluyen glucósidos alquilo, glucósidos fenol, glucósidos de aceite de mostaza y similares. Dichos alcoholes de azúcar, incluyen D,L-arabitol, ribitol, xilitol, D,L-sorbitol, D,L-manitol, D,L-iditol, talitol, dulcitol, alodulcitol y similares. Además, maltitol obtenido mediante la hidrogenación de disacárido, un material reducido obtenido mediante la hidrogenación de oligosacáridos (un jarabe de almidón reducido) y similares se utilizan preferentemente. En el anterior azúcar no reductor, se prefieren los alcoholes de azúcar y sacarosa, y particularmente preferidos son D-sorbitol, sacarosa y jarabe de almidón reducido, ya que tienen acción de tamponamiento en el rango de pH adecuado. El azúcar no reductor anterior puede ser utilizado solo o en combinación con otros ingredientes, y la concentración del mismo en el desarrollador varía generalmente de 0,1 a un 30% en peso, y preferiblemente de 1 a un 20% en peso.

20 En el desarrollador, un agente alcalino puede ser utilizado como una base en combinación con el silicato alcalino antes mencionado o azúcar no reductor, y dicho agente alcalino se puede seleccionar a partir de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Además, fosfato terciario de sodio, fosfato terciario de potasio, carbonato de sodio y carbonato de potasio también son recomendables, ya que ellos mismos tienen, acción tamponadora. El agente alcalino anterior puede ser utilizado solo o en combinación.

25 El desarrollador opcionalmente puede contener otros componentes, tales como sustancias tampón, agentes complejantes, agentes antiespumantes, solventes orgánicos, inhibidores de corrosión, colorantes, tensoactivos y/o agentes hidrotropicos como se conoce en la técnica.

30 En una solución de desarrollo alcalina acuosa, es posible el uso simultáneo de disolventes orgánicos que tienen una solubilidad en agua a 20°C de no más de 15% en peso según las necesidades. Ejemplos de dichos disolventes orgánicos son ésteres de ácidos carboxílicos tales como acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, acetato de amilo, acetato de bencilo, acetato etilen glicol éter monobutilo, lactato de butilo y levulinato de butilo, cetonas, tales como butil etil cetona, isobutil metil cetona y ciclohexanona; alcoholes como el éter etilen glicol monobutil, éter etilen glicol de bencilo, éter etilen glicol monofenil, alcohol bencílico, metilfenilcarbinol, alcohol n-amílico y el alcohol metilamil; tales hidrocarburos aromáticos con alquilo sustituido como xileno, e hidrocarburos halogenados como dicloruro de metileno y monoclorobenceno. Estos disolventes orgánicos pueden ser utilizados solos o en combinación. En la invención es particularmente preferido el alcohol bencílico. Estos disolventes orgánicos se agregan al desarrollador o reforzador general en una cantidad que no exceda de 10% en peso y preferiblemente no más de 5% en peso.

45 Además de los componentes descritos anteriormente, la solución de desarrollo utilizada en la presente invención comprende un tensoactivo no iónico. Este tensoactivo no iónico puede ser utilizado como un agente de prevención de la disolución mediante el cual subvaloración de las áreas no expuestas se reduce. Ejemplos de los tensoactivos no iónicos son alcoholes etoxilados, glicoles de polietileno y polialcoholes. Se prefieren alcoholes etoxilados, y, en particular alcoholes etoxilados que tienen un equilibrio hidrofíliclipofílico (HLB) de más de 5 son más preferidos. Ejemplos específicos de tensoactivos no iónicos se listan a continuación: polietilen glicol, polioxietilen glicol, éter lauril, éteres laurilalcohol poliglicol, alcohol oleil etoxilado, alcohol lanolina etoxilado, dodecanol etoxilado, alcohol cetosteárico etoxilado, tetrametildecindiol etoxilado, éter polioxietileno nonil, éter polioxietileno cetílico, éter polioxietileno estearílico, éter polietilenglicol oleico, éter polioxietileno behenílico, copolímeros en bloque éter polioxietileno polioxipropileno, éter polioxietileno polioxipropileno cetil, éter polioxietileno polioxipropileno behenílico, éter polioxietileno nonilfenil, éter polioxietileno octilfenil, estearilamina polioxietileno, oleilamina polioxietileno, amida del ácido esteárico polioxietileno, amida del ácido oleico polioxietileno, aceite de ricino polioxietileno, éter polioxietileno abietil, éter polioxietileno lanolina, monolaurato polioxietileno, monoestearato de polioxietileno, monooleato de polioxietileno gliceril, monoestearato de polioxietileno gliceril, monoestearato polioxietileno propileno glicol, monolaurato polioxietileno sorbitán, y monolaurato sorbitán. Estos tensoactivos no iónicos tienen preferiblemente un peso molecular promedio de entre 500 a 10.000, de preferencia desde 1000 hasta 5000. Se puede estar compuesto de forma individual o como mezcla de dos o más compuestos en una cantidad que varía de 0,05 a 5%, preferentemente de 0,1 a 1% en peso de la solución de desarrollo total.

60 Los desarrolladores utilizados en la presente invención simultáneamente pueden contener otro tensoactivo con el fin de mejorar las propiedades en desarrollo del mismo. Mediante la incorporación de tensoactivos a la solución de desarrollo, la tensión superficial se reduce drásticamente y la solución de desarrollador se vuelve efectiva - es decir, eliminación de las zonas de no-imagen sin la aparición de manchas/viraje - en un pH más bajo en comparación con la misma solución de desarrollo sin un agente tensoactivo. El desarrollador puede abarcar un tensoactivo iónico tal como un tensoactivo aniónico o catiónico, un tensoactivo no iónico y/o tensoactivos anfóteros como Librateric AA30

(marca registrada de Libra Chemicals Limited). Ejemplos de dichos tensioactivos son sales de alcohol superior (C8 ~ C22) ésteres de ácido sulfúrico, como la sal de sodio de sulfato de alcohol láurico, sal de sodio de sulfato de alcohol octílico, sal de amonio de sulfato de alcohol láurico, Teepol B-81 (marca comercial, disponible en Shell Chemicals Co., Ltd.) y sulfatos de alquilo de sodio, sales de ésteres de ácidos fosfórico de alcohol alifático, tales como sal de fosfato de sodio de alcohol cetílico, sales de ácido sulfónico alquil arilo como la sal de sodio del sulfonato de dodecilbenceno, sal de sodio del sulfonato de isopropilnaftaleno, sal de sodio de disulfonato dinaftaleno y sal de sodio de sulfonato de metanitrobenzeno; sales de ácido sulfónico de alquilamidas como C₁₇H₃₃CON(CH₃)CH₂CH₂SO₃Na y sales de ácido sulfónico de ésteres dibásicos de ácidos alifáticos como dioctil sulfosuccinato de sodio y dihexil sulfosuccinato de sodio. Estos tensioactivos se pueden usar solos o en combinación. Particularmente preferidos son las sales de ácido sulfónico. Estos tensioactivos se pueden utilizar en una cantidad de por lo general no más del 5% en peso y preferiblemente no más de 3% en peso. El tensioactivo catiónico utilizado en el desarrollador puede incluir sales de aminas, sales cuaternarias de amonio, sales de fosfonio, sales de sulfonio y similares. Ejemplos de las sales de amina son sales primarias de amina, sales secundarias de amina, sales terciarias de amina, y sales imidazolina. Ejemplos de las sales de amonio cuaternario son sales tetraalquil de amonio cuaternario, sales de amonio cuaternario bencil trialquil, sales de piridinio alquilo, sales alquilo quinolinio, sales imidazolinio y sales benzimidazolinio. Tensioactivos anfóteros de ejemplo incluyen derivados de betaína, como, por ejemplo, betaína alquilamidopropil, betaína alquildimetil, betaína bishidroxietil, betaína alquilamido propilo, betaína lauril, y similares, derivados de la glicina, como, por ejemplo, cocoamfocarboxi glicinato, lauroamfocarboxi glicinato, caprilamfocarboxi glicinato, oleoamfocarboxi glicinato, oleoamfopolicarboxi glicinato, glicinato de N-alquilo, y los derivados de tipo imino, como, por ejemplo, cocoiminodipropionato, octiliminodipropionato, y los derivados de tipo imidazolina, como, por ejemplo imidazolina de coco, y similares, derivados de la lecitina y ácidos aminocarboxílicos. Estos tensioactivos anfóteros preferiblemente tienen un peso molecular medio entre 500 y 10.000, preferentemente entre 1.000 y 5.000. Pueden estar compuestos de forma individual o como mezcla de dos o más compuestos.

El tensioactivo aniónico y anfótero arriba descrito puede estar presente en la solución de desarrollo utilizada en la presente invención en una cantidad total de entre 0,5 a 10%, preferiblemente de 1 a 6%, y más preferiblemente de 1 a 3% en peso del total de la solución de desarrollo.

Para mejorar de la estabilidad de desarrollo de los desarrolladores, los siguientes compuestos se pueden utilizar simultáneamente. Ejemplos de tales compuestos son sales neutras como NaCl, KCl y KBr tal como se describe en el documento JN- A-58-75 152; agentes quelantes tales como EDTA y NTA como se describe en el documento JN- A-58-190 952 (US-A-4 469 776), los complejos tales como [Co(NH₃)₆]Cl₃ como se describe en JN- A-59-121 336 (US-A-4 606 995), compuestos ionizables de los elementos del grupo IIa, IIIa y IIIb de la tabla periódica, tales como los descritos en el documento JN- A-55-25 100, o tensioactivos aniónicos o anfotéricos como el sulfonato naftaleno de alquilo de sodio y N-tetradecil-N, N-dihidroxietil betaína como se describe en JN- A-50-51 324; diol tetrametildecina como se describe en el documento US-A-4 374 920; tensioactivos no iónicos como se describe en el documento JN-A-60-213 943; polímeros catiónicos como productos cuaternarios de cloruro de metilo de p-dimetilaminometil poliestireno como se describe en el documento JN- A-55-95 946; polielectrolitos anfotéricos como copolímero de cloruro de trimetilamonio vinilbenzil y acrilato de sodio como se describe en el documento JN-A-56-142 528, las sales inorgánicas reductoras tales como sulfito de sodio como se describe en el documento JN-A-57-192 952 (US-A-4 467 027) y compuestos mercapto-alcálinos solubles o compuestos tioéter como el ácido tiosalicílico, cisteína y ácido tioglicólico; compuestos de litio inorgánicos como el cloruro de litio como se describe en el documento JN-A-58-59 444, compuestos de litio orgánicos, como el litio benzoato como se describe en el documento JN-A-50 34 442; tensioactivos organometálicos que contienen Si, Ti o similares según lo descrito en el documento JN-A-59-75 255, compuestos organoborados tal como se describe en el documento JN-A-59-84 241 (US-A-4 500 625), sales de amonio cuaternario, tales como los óxidos de tetraalquilamonio como se describe en el documento EP-A-101 010, y bactericidas como el sodio dehidroacetato como se describe en el documento JN-A-63-226 657.

Solución de reposición

Durante el desarrollo las áreas de no imagen del recubrimiento se eliminan con una solución de desarrollo alcalina acuosa opcionalmente en combinación junto con frotación mecánica, por ejemplo, un cepillo giratorio. Durante la etapa de desarrollo, cualquier capa soluble en agua presente preferiblemente también se elimina. El desarrollo se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de 20-40°C en las unidades de proceso automatizado como es costumbre en la técnica.

Para realizar el proceso de desarrollo de forma estable por un largo período de tiempo, es especialmente importante controlar la fuerza de álcali y la concentración de silicatos y otros ingredientes en el desarrollador. Por consiguiente, una solución de reposición, en lo sucesivo también referida como reforzador, se agrega a la solución de desarrollo, por lo general en pequeñas cantidades tales que un proceso estable de desarrollo se puede realizar durante un período de tiempo sin cambiar el desarrollador. Por consiguiente, también es importante que la concentración del agente de inhibición de sedimentos utilizados en la presente invención está presente en la solución de desarrollo a un nivel suficientemente alto para evitar la formación de sedimentos y esto puede ser realizado mediante la adición de un reforzador que comprende el agente de inhibición de sedimentos utilizado en la invención.

Para la regeneración, la solución de reposición abarca preferiblemente ingredientes activos de la solución de

desarrollo como agente alcalino. La solución de reposición se añade de forma continua o en pequeñas cantidades a la solución de desarrollo durante o después del proceso de desarrollo para regular la concentración de los ingredientes activos en la solución de desarrollo a un nivel lo suficientemente alto o a un nivel constante de tal manera que el desarrollo de precursores expuestos a modo de imagen se mantienen en un nivel constante. Las cantidades necesarias de material regenerado deberán estar adaptadas a los aparatos de desarrollo utilizados, placa de rendimientos diaria, áreas de imagen, etc., y, en general, son de 1 a 150 ml por cada metro cuadrado de precursor de la placa. La adición de reforzador se puede regular, por ejemplo, mediante la medición de la conductividad del desarrollador como se describe en el documento EP-A-0556690. En el procedimiento para el procesamiento de desarrollo, cualquier medio conocido de suplementar un reforzador para el desarrollador también puede ser empleado. Ejemplos de tales procedimientos preferiblemente utilizados son un procedimiento para suplementar un reforzador de manera intermitente o continua en función de la cantidad de placas procesadas y el tiempo según lo descrito en el documento JN-A-55-115 039 (GB-A-2 046 931), un procedimiento que comprende disponer un sensor para detectar el grado de la capa sensible a la luz disuelta en la parte media de una zona en desarrollo y suplementar el reforzador en proporción al grado detectado de la capa sensible a la luz disuelta como se describe en el documento JN-A-58-95 349 (US-A-4 537 496), un procedimiento que comprende la determinación del valor de la impedancia de un desarrollador y el procesamiento del valor de la impedancia detectada por un ordenador para llevar a cabo la suplementación de un reforzador como se describe en GB-A-2 208 249.

En una realización preferida de la invención, el agente de inhibición de sedimentos está presente en una solución de reposición a una concentración de al menos 0,5 g/l, preferiblemente en una concentración que varía entre 1 y 50 g/l, preferiblemente entre 2 y 30 g/l, preferiblemente entre 3 y 20 g/l, preferiblemente entre 3 y 15 g/l. En otra realización preferida, la relación entre la concentración del agente de inhibición de sedimentos en la solución de reposición, que contenga al menos 0,5 g/l del agente de inhibición de sedimentos, y en la solución de desarrollo es preferentemente entre 0,5 y 100, más preferentemente entre 1,1 y 100, preferiblemente entre 2 y 50.

La solución de reposición tiene preferiblemente un valor de pH de por lo menos 10, más preferiblemente de al menos 11,5, más preferiblemente de al menos 12. No hay límite máximo específico para el pH, pero el pH no suele ser superior a 14.

En otra realización de la presente invención, se puede utilizar más de una solución de reposición para agregar a la solución de desarrollo durante o después del proceso de desarrollo y estos reforzadores pueden contener diferentes tipos en diferentes cantidades de agentes de inhibición de los sedimentos utilizados en la invención, y también diferentes tipos en diferentes cantidades de otros compuestos para mejorar el procesado de desarrollo.

En una realización más preferida de la presente invención, la solución de desarrollo fresca al iniciar el proceso de desarrollo por primera vez está esencialmente libre del agente de inhibición de sedimentos utilizado en la presente invención y durante o después del procesamiento de los precursores, una solución de reposición, que contiene un agente de inhibición de sedimentos utilizado en la presente invención, se añade a la solución de desarrollo y/o una capa del precursor, que comprende un agente de inhibición de sedimentos utilizado en la presente invención, se elimina, al menos parcialmente en la solución de desarrollo.

El precursor de la placa de impresión litográfica sensible al calor de la presente invención, según la reivindicación 8 comprende un soporte que tiene una superficie hidrofílica, o que está provista de una capa hidrofílica, y, sobre dicho soporte, una capa sensible al calor.

Soporte

El soporte del precursor de placa de impresión litográfica comprende una superficie hidrofílica o está provisto de una capa hidrofílica. El soporte puede ser un material a modo de hoja como una placa o puede ser un elemento cilíndrico, como una manga que se puede deslizar alrededor de un cilindro de impresión de una imprenta. Un soporte preferido es un soporte de metal tal como aluminio o acero inoxidable. El metal también puede ser laminado con una capa de plástico, por ejemplo, la película de poliéster.

Un soporte litográfico particularmente preferido es un soporte de aluminio graneado electroquímico y anodizado. El granulado y anodizado de aluminio es muy conocido en la técnica. El soporte de aluminio anodizado se puede tratar para mejorar las propiedades hidrofílicas de su superficie. Por ejemplo, el soporte de aluminio puede ser silicatado mediante el tratamiento de su superficie con una solución de silicato de sodio a alta temperatura, por ejemplo, 95°C. Por otra parte, se puede aplicar un tratamiento de fosfato lo que implica el tratamiento de la superficie de óxido de aluminio con una solución de fosfato que puede contener además un fluoruro inorgánico. Además, la superficie de óxido de aluminio puede ser enjuagada con una solución de ácido cítrico o citrato. Este tratamiento puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o se puede realizar a una temperatura ligeramente elevada de unos 30 a 50°C. Un tratamiento más interesante consiste en enjuagar la superficie de óxido de aluminio con una solución de bicarbonato. Aún más, la superficie de óxido de aluminio se puede tratar con ácido polivinilfosfónico, ácido polivinilmetilfosfónico, ácido fosfórico, ésteres de alcohol polivinílico, ácido polivinilsulfónico, ácido polivinilbenzenesulfónico, ésteres de ácido sulfúrico de alcohol de polivinilo, y acetales de alcoholes de polivinilo formados por la reacción con un aldehído alifático sulfonado. Es más evidente que uno o más de estos tratamientos posteriores pueden realizarse solo o en

combinación. Descripciones más detalladas de estos tratamientos se dan en los documentos GB-A-1 084 070, DE-A 4 423 140, DE-A 4 417 907, EP-A 659 909, EP-A 537 633, DE-A 4 001 466, EP -A 292 801, EP-A 760 291 y US4, 458,005.

5 **Recubrimiento**

La capa sensible al calor, que se proporciona sobre el soporte, puede ser de trabajo positivo o de trabajo negativo según la reivindicación 1 del procedimiento, y es de trabajo positivo según la reivindicación 8 del producto. Se prefiere un recubrimiento de trabajo positivo sensible al calor. El recubrimiento de un recubrimiento de trabajo positivo sensible al calor no se disuelve en una solución de desarrollo alcalina en las áreas no expuestas y se hace soluble en las áreas expuestas en el tiempo utilizado para el desarrollo de la placa. El recubrimiento comprende preferentemente un agente absorbente de infrarrojos y una resina oleofílica soluble alcalina de la cual, la solubilidad en una solución alcalina de desarrollo se reduce en el revestimiento y en la cual, la solubilidad en una solución alcalina de desarrollo se incrementa con calefacción o radiación por infrarrojos. El recubrimiento preferentemente comprende además un inhibidor de la disolución por el que la tasa de disolución en una solución de desarrollo alcalina se reduce. Debido a este diferencial de solubilidad la velocidad de disolución de las áreas expuestas es suficientemente mayor que en las zonas no expuestas.

En una realización preferida de la invención, la capa sensible al calor comprende un primer polímero que es una resina fenólica, tales como novolac, resol o una resina polivinilfenólica; novolac es más preferido. Ejemplos típicos de tales polímeros se describen en los documentos DE-A-4007428, DE-A-4027301 y DE-A-4445820. Otros polímeros preferidos son las resinas fenólicas en donde el grupo fenilo o el grupo hidroxilo de la unidad monomérica fenólica son químicamente modificados con un sustituyente orgánico como se describe en los documentos EP 894 622, EP 901 902, EP 933 682, WO99/63407, EP 934 822, EP 1 072 432, US 5641608, EP 982 123, WO99/01795, WO04/035310, WO04/035686, WO04/035645, WO04/035687 o EP 1 506 858.

La resina novolaca o resina resol puede ser preparada por policondensación de al menos un miembro seleccionado de hidrocarburos aromáticos tales como fenol, o-cresol, p-cresol, m-cresol, 2,5-xilenol, 3,5-xilenol, resorcinol, pirogalol, bisfenol, bisfenol A, trisfenol o-etilfenol, p-etilphenol, propilfenol, n-butilfenol, t-butilfenol, 1-naftol y 2-naftol, con al menos un aldehído o cetona seleccionados a partir de aldehídos como el formaldehído, glicoxal, acetoaldehído, propionaldehído, benzaldehído y furfural y cetonas como la acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona, en presencia de un catalizador ácido. En lugar de formaldehído y acetaldehído, paraformaldehído y paraldehído pueden, respectivamente, ser utilizados.

El peso molecular promedio, medido por cromatografía de filtración en gel utilizando la calibración universal y estándares de poliestireno, de la resina novolaca es preferiblemente de 500 a 150.000 g/mol, preferiblemente de 1.500 a 50.000 g/mol. La resina poli (vinilfenol) también puede ser un polímero de uno o más fenil-hidroxi que contienen monómeros como hidroxiestirenos o hidroxifenil (met)acrilatos. Ejemplos de dichos hidroxiestirenos son o-hidroxiestireno, m-hidroxiestireno, p-hidroxiestireno, 2-(o-hidroxifenil) propileno, 2-(m-hidroxifenil) propileno y 2-(p-hidroxifenil) propileno. Este hidroxiestireno puede tener un sustituto, como cloro, bromo, yodo, flúor o un grupo alquilo C₁₋₄, en su anillo aromático. Un ejemplo de tal hidroxifenil (met)acrilato es 2-hidroxifenil metacrilato.

La resina de poli (vinilfenol) por lo general se puede preparar por polimerización de uno o más hidroxifenil que contienen monómeros en presencia de un radical iniciador o un iniciador de polimerización catiónica. La resina de poli(vinilfenol) también puede ser preparada por copolimerización de uno o más de estos hidroxifenil que contienen monómeros con otros compuestos monoméricos tales como monómeros de acrilato, monómeros de metacrilato, monómeros de acrilamida, monómeros metacrilamida, monómeros de vinilo, monómeros de vinilo aromáticos o monómeros dieno.

El peso molecular promedio, medido por cromatografía de filtración en gel utilizando la calibración universal y estándares de poliestireno, de la resina poli (vinilfenol) es preferentemente de 1.000 a 200.000 g/mol, preferiblemente de 1.500 a 50.000 g/mol.

55 Ejemplos de resinas fenólicas son:

POL-01:	ALNOVOL™ SPN452 es una solución de una resina novolaca, 40% en peso en Dowanol™ PM, obtenidos a partir de CLARIANT GmbH.
Dowanol™	PM se compone de 1-metoxi-2-propanol (> 99,5%) y 2-metoxi-1-propanol (<0,5%).
POL-02:	ALNOVOL™ SPN400 es una solución de una resina novolaca, 44% en peso en Dowanol™ PMA, obtenido a partir de CLARIANT GmbH.
Dowanol™	PMA consta de 2-metoxi-1-metil-acetato de etilo.
POL-03:	ALNOVOL™ HPN100 una resina novolaca obtenida de CLARIANT GmbH.

POL-04:	DURITE™ PD443 es una resina novolaca obtenida a partir de BORDEN CHEM. INC
POL-05:	DURITE™ SD423A es una resina novolaca obtenida a partir de BORDEN CHEM. INC
POL-06:	DURITE™ SD126A es una resina novolaca obtenida a partir de BORDEN CHEM. INC
POL-07:	BAKELITE™ 6866LB02 es una resina novolaca obtenida a partir de BAKELITE AG.
POL-08:	BAKELITE™ 6866LB03 es una resina novolaca obtenida a partir de BAKELITE AG.
POL-09:	KR 400/8 es una resina novolaca obtenida a partir de KOYO CHEMICALS Inc.
POL-10:	HRJ 1085 es una resina novolaca obtenida a partir de SCHNECTADY INTERNATIONAL INC
POL-11:	HRJ 2606 es una resina fenol novolaca obtenida a partir de SCHNECTADY INTERNATIONAL INC
POL-12:	LYNCUR™ CMM es un copolímero de 4-hidroxi-estireno y metacrilato de metilo obtenido de SIBER HEGNER.

En otra realización preferida de la invención, el recubrimiento sensible al calor comprende además un segundo polímero que es insoluble en agua y soluble en una solución alcalina.

5 De acuerdo con una realización más preferida de la invención, el recubrimiento sensible al calor comprende una capa sensible al calor y una capa intermedia. La capa intermedia está presente entre la capa sensible al calor y la superficie hidrofílica del soporte. En una realización aún más preferida, la capa sensible al calor comprende un primer polímero y, opcionalmente, un inhibidor, y la capa intermedia comprende un segundo polímero.

10 El segundo polímero es preferentemente un polímero orgánico que tiene grupos ácidos con un pKa de menos de 13 para asegurar que la capa es soluble o por lo menos hinchable en los desarrolladores alcalinos acuosos. Ventajosamente, el aglutinante es un polímero, formado por poliadición o policondensación, por ejemplo, un poliéster, una resina de poliamida, una resina epoxi, una resina acetal, una resina acrílica, una resina de metacrilato, una resina a base de estireno, una resina de poliuretano o poliurea.

15 El segundo polímero tiene más preferiblemente uno o más grupos funcionales seleccionados de la lista de

- (i) un grupo sulfonamida, como $-SO_2-NH-R_g$ en donde R_g representa un hidrógeno o un grupo de hidrocarburo sustituido opcionalmente como un grupo alquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido,
- 20 (ii) un grupo imida activos tales como $-SO_2-NH-CO-R_h$, $-SO_2-NH-SO_2-R_h$ o $-CO-NH-SO_2-R_h$ donde R_h representa un hidrógeno o un grupo hidrocarburo opcionalmente sustituido, tales como un grupo alquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido,
- (iii) un grupo carboxilo,
- (iv) un grupo sulfónico, y
- 25 (v) un grupo fosfórico, un grupo sulfonamida o un grupo imida activa son más preferidos; más preferidos son polímeros seleccionados de un copolímero que comprende una unidad N-bencil-monomérica maleimida o una unidad monomérica que comprende un grupo de las sulfonamidas como se describe en los documentos EP-A-933 682, EP 0 894 622 (página 3 línea 16 a la página 6 la línea 30), EP-A-0 982 123 (página 3 línea 56 a la página 51 la línea 5), EP-A-1 072 432 (página 4 línea 21 a la página 10 línea 29) y WO 99/63407 (página 4 línea 13 a la página 9 línea 37).
- 30

Otros polímeros que contienen un grupo ácido son policondensados y polímeros que tienen grupos hidroxilo fenólicos libres, como los obtenidos, por ejemplo, por reacción del fenol, resorcinol, un cresol, un xilenol o un trimetilfenol con aldehídos, en particular formaldehído, o cetonas. Condensados aromáticos de sulfamoil o carbamoil sustituido y aldehídos o cetonas también son adecuados. Polímeros de ureas bismetilol-sustituidas, éteres de vinilo, alcoholes vinílicos, acetales de vinilo o vinilamidas y polímeros de fenilacrilatos y copolímeros de hidroxifenilmaleimidas son igualmente adecuados. Por otra parte, los polímeros que tienen unidades de vinilaromáticas, N-aril (met)acrilamidas o aril (met)acrilatos se pueden mencionar, siendo posible para cada una de estas unidades tener también uno o más grupos carboxilo, grupos hidroxilo fenólicos, grupos sulfamoil o grupos carbamoil. Ejemplos concretos son polímeros que tienen unidades de 2-hidroxifenil (met)acrilato, de N-(4-hidroxifenil) (met)acrilamida, de N-(4-sulfamoilfenil)-(met)acrilamida, de N-(4-hidroxi-3,5-dimetilbenzil)-(met)acrilamida, o 4 hidroxiestireno o de hidroxifenilmaleimida. Los polímeros, además, pueden contener unidades de otros monómeros que no tienen unidades ácido. Estas unidades incluyen vinilaromáticos, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de bencilo, metacrilamida o acrilonitrilo.

35

40

45

Inhibidor de disolución

En una realización preferida de la invención, el recubrimiento sensible al calor o la capa sensible al calor también contienen uno o más inhibidores de la disolución. Los inhibidores de la disolución son compuestos que reducen la velocidad de disolución del polímero hidrofóbico en el promotor alcalino acuoso en las zonas no expuestas del

50

recubrimiento y en donde esta reducción de la velocidad de disolución se destruye por el calor generado durante la exposición, de manera que el recubrimiento se disuelve fácilmente en el promotor en las áreas expuestas. El inhibidor de la disolución muestra una latitud substancial en la velocidad de disolución entre las zonas expuestas y no expuestas. Preferentemente, el inhibidor de la disolución tiene una buena latitud de velocidad de disolución cuando las áreas de recubrimiento expuestas se han disuelto por completo en el promotor antes de que las zonas no expuestas sean atacadas por el promotor de tal manera que la capacidad de aceptar-tinta del recubrimiento se vea afectada. El inhibidor(es) de la disolución se puede(n) añadir a la capa que comprende el polímero hidrofóbico descrito anteriormente. La velocidad de disolución del recubrimiento no expuesto en el promotor se reduce preferiblemente mediante interacción entre el polímero hidrofóbico y el inhibidor, debido por ejemplo, a la unión del hidrógeno entre estos compuestos. Inhibidores de disolución adecuados son preferentemente compuestos orgánicos que comprenden al menos un grupo aromático y un sitio de unión de hidrógeno, por ejemplo, un grupo carbonilo, un grupo sulfonilo, o un átomo de nitrógeno que puede ser cuaternizado y que puede ser parte de un anillo heterocíclico o que puede ser parte de un sustituyente amino de dicho compuesto orgánico. Inhibidores de disolución adecuados de este tipo se han descrito en, por ejemplo, los documentos EP-A 825 927 y 823 327. Los polímeros repelentes al agua representan otro tipo de inhibidores de la disolución adecuados. Tales polímeros parecen aumentar la resistencia de desarrollo del recubrimiento al repeler el promotor acuoso del recubrimiento. Los polímeros repelentes de agua se pueden añadir a la capa que comprende el primer polímero y/o pueden estar presentes en una capa separada prevista en la parte superior de la capa con el primer polímero. En la última realización, el polímero repelente de agua forma una capa de barrera que protege el recubrimiento del promotor y la solubilidad de la capa de barrera en el promotor o la penetración de la capa de barrera mediante el promotor se puede aumentar mediante la exposición al calor o luz infrarroja, por ejemplo, tal como se describe en los documentos EP-A-864420, EP-A 950 517 y WO99/21725. Ejemplos preferidos de los polímeros repelentes de agua son polímeros que comprenden siloxano y/o unidades de perfluoroalquilo. En una realización, el recubrimiento contiene un polímero repelente al agua en una cantidad entre 0,5 y 25 mg/m², preferiblemente entre 0,5 y 15 mg/m² y más preferiblemente entre 0,5 y 10 mg/m². Cuando el polímero que repele el agua también es repelente de tinta, por ejemplo, en el caso de polisiloxanos, cantidades más altas de 25 mg/m² pueden resultar en una baja aceptación de tinta de las zonas no expuestas. Una cantidad inferior a 0,5 mg/m², por otro lado, puede dar lugar a una resistencia al desarrollo insatisfactoria. El polisiloxano puede ser un polímero o copolímero lineal, cíclico o complejo reticulado. El término compuesto de polisiloxano incluye cualquier compuesto que contiene más de un grupo de siloxano-Si(R,R')-O-, en donde R y R' son grupos alquilo o arilo opcionalmente sustituidos. Los siloxanos preferidos son fenilalquilsiloxanos y dialquilsiloxanos. El número de grupos siloxano en el (co)polímero es por lo menos dos, preferiblemente al menos 10, más preferiblemente al menos 20. Puede ser menor de 100, preferiblemente menor de 60. En otra realización, el polímero repelente al agua es un copolímero de bloque o un copolímero de injerto de un bloque de poli(óxido de alquilo) y un bloque de un polímero que comprende siloxano y/o unidades de perfluoroalquilo. Un copolímero adecuado comprende aproximadamente de 15 a 25 unidades de siloxano y de 50 a 70 grupos de óxido de alquilo. Ejemplos preferidos incluyen copolímeros que comprenden fenilmetilsiloxano y/o dimetilsiloxano, así como óxido de etileno y/o óxido de propileno, tal como Tego Glide 410, Tego Wet 265, Tego Protect 5001 o Silikophen P50/X, todos disponibles comercialmente por parte de Tego Chemie, Essen, Alemania. Este copolímero actúa como un tensioactivo que sobre la capa, debido a su estructura bifuncional, se coloca automáticamente en la interfaz entre el recubrimiento y el aire, y por lo tanto forma una capa superior separada, incluso cuando todo el recubrimiento se aplica desde una solución de recubrimiento única. Simultáneamente, dichos tensioactivos actúan como un agente de difusión que mejora la calidad del recubrimiento. Alternativamente, el polímero repelente al agua puede ser aplicado en una segunda solución, recubierta por encima de la capa que comprende el polímero hidrofóbico. En esa realización, puede ser ventajoso usar un disolvente en la segunda solución de recubrimiento que no sea capaz de disolver los ingredientes presentes en la primera capa, de manera que se obtenga una fase repelente al agua muy concentrada en la parte superior del recubrimiento.

Desarrollo del acelerador

Preferiblemente, también uno o más aceleradores de desarrollo se incluyen en el recubrimiento sensible al calor o en la capa sensible al calor, es decir, compuestos que actúan como promotores de la disolución, ya que son capaces de aumentar la velocidad de disolución del recubrimiento no expuesto en el desarrollador. La aplicación simultánea de inhibidores de la disolución y aceleradores permite un ajuste preciso del comportamiento de la disolución del recubrimiento. Aceleradores de la disolución adecuados son anhídridos de ácido cíclico, fenoles o ácidos orgánicos. Ejemplos del anhídrido de ácido cíclico incluyen anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido maleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido alfa-fenilmaleico, anhídrido succínico, y anhídrido piromelítico, tal como se describe en la patente US 4.115.128. Ejemplos de los fenoles incluyen bisfenol A, p-nitrofenol, p-etoxifenol, 2,4,4'-trihidroxibenzofenona, 2,3,4-trihidroxibenzofenona, 4-hidroxibenzofenona, 4,4",4"-trihidroxil-trifenilmetano, y 4,4,3",4"-tetrahidroxil-3,5,3',5'-tetrametiltrifenil-metano, y similares. Ejemplos de los ácidos orgánicos incluyen ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos, ácidos alquilsulfúricos, ácidos fosfónicos, fosfatos, y ácidos carboxílicos, tal como se describe en, por ejemplo, los documentos JP-A 60-88.942 y 2-96.755. Ejemplos específicos de estos ácidos orgánicos incluyen ácido p-toluensulfónico, ácido dodecibencenosulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido etilsulfúrico, ácido fenilfosfónico, ácido fenilfosfínico, fosfato de fenilo, fosfato de difenilo, ácido benzoico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido p-toluico, ácido 3,4-dimetoxibenzoico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido erúrico, ácido láurico, ácido n-undecanoico, y ácido ascórbico. La cantidad de anhídrido de ácido cíclico, fenol, o ácido orgánico

contenido en el recubrimiento está preferentemente en el rango del 0,05 al 20% en peso, en relación con el recubrimiento en conjunto.

Agente de inhibición de sedimentos

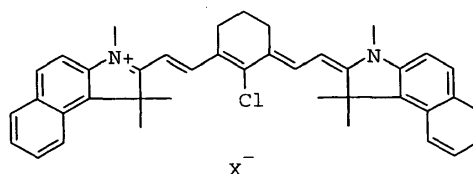
5 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el agente de inhibición de sedimentos se añade a la solución de desarrollo mediante la eliminación de al menos una parte del precursor, en el que está presente el agente de inhibición de sedimentos utilizado en la presente invención. En esta realización, la capa que comprende el agente de inhibición de sedimentos se elimina al menos parcialmente, durante el desarrollo, preferentemente, el agente de inhibición de sedimentos está en el recubrimiento sensible al calor o en la capa sensible al calor y/o la capa intermedia y/o en una capa superior y/o en otra capa opcional en la parte posterior del soporte. De acuerdo con una realización más preferida, el agente de inhibición de sedimentos está presente en el recubrimiento sensible al calor o en la capa sensible al calor y/o la capa intermedia, con lo cual la capa que comprende el agente de inhibición de sedimentos se elimina en las áreas expuestas en la solución de desarrollo. De esta manera, es muy ventajoso que la cantidad de agente de inhibición de sedimentos en la solución de desarrollo esté en correspondencia con la cantidad de ingredientes disueltos, causando y/o induciendo la formación de sedimentos. Cuando el precursor tiene una capa superior que se retira sólo en las zonas expuestas, el agente de inhibición de sedimentos también puede estar presente en la capa superior y la adición del agente de inhibición de sedimentos está también en correspondencia con las áreas expuestas. De esta manera, el agente de inhibición de sedimentos se libera en proporción con las áreas expuestas y la cantidad de agente de inhibición de sedimentos presente de un recubrimiento de disolución a modo de imagen varía preferentemente entre 0,01 g/m² y 2,5 g/m², más preferiblemente entre 0,05 g/m² y 1,5 g/m², más preferiblemente entre 0,07 g/m² y 1,0 g/m². De acuerdo con otra realización preferida de la invención, el agente de inhibición de sedimentos está presente en una capa en la parte posterior del soporte y esta capa se elimina por lo menos parcialmente en la solución de desarrollo. De este modo, la adición del agente de inhibición de sedimentos es proporcional a la superficie de los precursores que se desarrollan. De un modo análogo, el agente de inhibición de sedimentos también puede estar presente en una capa superior que se retira también en las zonas no expuestas. De esta manera, el agente de inhibición de sedimentos se libera en proporción con la superficie del precursor y la cantidad de agente de inhibición de sedimentos presente en esta capa oscila preferentemente entre 0,01 g/m² y 2,0 g/m², más preferiblemente entre 0,05 g/m² y 1,5 g/m², más preferiblemente entre 0,07 g/m² y 1,0 g/m².

De acuerdo con otra realización de la invención, el agente de inhibición de sedimentos, presente en el recubrimiento sensible al calor o en la capa sensible al calor, puede tener un beneficio adicional de una mayor sensibilidad en la exposición a modo de imagen del precursor. La concentración del agente de inhibición de sedimentos para la obtención de una sensibilidad mejorada puede ser diferente de la concentración para la obtención de la actividad de inhibición de sedimentos óptima, usualmente una sensibilidad mejorada se puede obtener en una concentración inferior del agente de inhibición de sedimentos, preferiblemente entre 0,01 y 0,20 g/m². Con el fin de obtener una actividad óptima de inhibición de sedimentos, es ventajoso combinar un precursor, que tiene esta concentración más baja del agente de inhibición de sedimentos, con una solución de desarrollo (o regenerador), que tiene el agente de inhibición de sedimentos.

Exposición

El material puede ser expuesto directamente a modo de imagen con calor, por ejemplo, mediante un cabezal térmico, o indirectamente mediante luz infrarroja, que preferiblemente se convierte en calor mediante un compuesto de absorción de luz infrarroja, que puede ser un tinte o pigmento que tiene un máximo de absorción en el rango de longitud de onda infrarroja. El tinte o pigmento que absorbe luz infrarroja está preferentemente presente en el recubrimiento sensible al calor o en la capa sensible al calor, y típicamente en una concentración que oscila entre un 0,25 y un 10,0% en peso, más preferentemente entre un 0,5 y un 7,5% en peso en relación con la capa en su conjunto. Los compuestos de absorción preferidos son tintes tales como tintes o pigmentos de cianina o merocianina, tales como negro de carbón. Un compuesto adecuado es el siguiente tinte infrarrojo IR-1:

(IR-1)



55 en el que X es un ión contrario adecuado tal como tosilato.

El recubrimiento sensible al calor, o capa sensible al calor y/o capa intermedia, también puede contener un tinte

orgánico que absorbe luz visible, de manera que se obtiene una imagen perceptible bajo la exposición a modo de imagen y el desarrollo posterior. Este tinte es a menudo llamado tinte de contraste o tinte indicador. Preferiblemente, el tinte tiene un color azul y un máximo de absorción en el rango de longitud de onda entre 600 nm y 750 nm. Aunque el tinte absorbe luz visible, preferentemente no sensibiliza al precursor de la placa de impresión, es decir, el recubrimiento no se hace más soluble en el promotor bajo la exposición a la luz visible. Ejemplos adecuados de este tinte de contraste son los tintes de triarilmetano cuaternizado.

Según una realización preferida, el tinte de contraste está presente en el recubrimiento sensible al calor, o la capa sensible al calor y/o la capa intermedia.

De acuerdo con una realización muy preferida, el compuesto que absorbe luz infrarroja se concentra en el recubrimiento sensible al calor o en la capa sensible al calor.

El precursor de placa de impresión de la presente invención puede estar expuesto a luz infrarroja con LEDs o un láser. Preferiblemente, se utiliza un láser que emite luz casi infrarroja que tiene una longitud de onda en el intervalo entre aproximadamente 750 y 1500 nm, tal como un diodo láser semiconductor, un láser Nd:YAG o Nd:YLF. La potencia del láser requerida depende de la sensibilidad de la capa de grabación de imágenes, el tiempo de permanencia de píxeles del rayo láser, que se determina mediante el diámetro del punto (valor típico de los soportes de placas modernas a $1/e^2$ de intensidad máxima: 10-25 μm), la velocidad de exploración y la resolución del aparato de exposición (es decir, el número de píxeles direccionables por unidad de distancia lineal, a menudo expresada en puntos por pulgada o dpi; valor típico: 1000-4000 dpi, lo que corresponde a aproximadamente 39,4 a 157,5 puntos por mm).

Hay dos tipos de aparatos de exposición láser que se utilizan comúnmente: soportes de placa de tambor internos (ITD) y externo (XTD). Los soportes de placa ITD para las placas térmicas se caracterizan típicamente por una velocidad de exploración muy alta de hasta 500 m/seg y pueden requerir una potencia de láser de varios vatios. Los soportes de placa XTD para las placas térmicas que tienen una potencia de láser típica de aproximadamente 200 mW a 1 W operan a una menor velocidad de exploración, por ejemplo, de 0,1 a 10 m/seg.

Los soportes de placa conocidos pueden ser utilizados como un aparato de exposición sin presión, que ofrece el beneficio de tiempos de inactividad de presión reducidos. Las configuraciones del soporte de placa XTD también se pueden utilizar para exposición con presión, que ofrece el beneficio de registro inmediato en una prensa de múltiples colores. Más detalles técnicos de los aparatos de exposición con presión se describen, por ejemplo, en los documentos US 5.174.205 y US 5.163.368.

La etapa de desarrollo puede ser seguida por una etapa de lavado y/o una etapa de engomado. La etapa de engomado implica el tratamiento posterior de la placa de impresión litográfica con una solución de goma. Una solución de goma es típicamente un líquido acuoso que comprende uno o más compuestos de protección de superficie que son capaces de proteger la imagen litográfica de una placa de impresión contra contaminación o daños. Ejemplos adecuados de estos compuestos son polímeros hidrofílicos que forman película o tensioactivos.

El precursor de la placa puede, si es necesario, ser sometido a un tratamiento posterior con un agente adecuado de corrección o conservador tal como se conoce en la técnica. Para aumentar la resistencia de la placa de impresión acabada y por lo tanto, para extender la longitud del funcionamiento, la capa se puede calentar brevemente a temperaturas elevadas ("cocción"). La placa se puede secar antes de la cocción o se seca durante el propio proceso de cocción. Durante la etapa de cocción, la placa se puede calentar a una temperatura que es superior a la temperatura de transición vítrea del recubrimiento sensible al calor, por ejemplo, entre 100°C y 230°C durante un período de tiempo de 40 segundos a 5 minutos. La cocción se puede realizar en hornos convencionales de aire caliente o por irradiación con lámparas que emiten en el espectro infrarrojo o ultravioleta. Como resultado de esta etapa de cocción, aumenta la resistencia de la placa de impresión a los productos de limpieza de placas, agentes de corrección y tintas de impresión curables con ultravioleta. Este tratamiento térmico posterior se describe, entre otros, en los documentos DE 1.447.963 y GB 1.154.749.

La placa de impresión así obtenida puede ser utilizada para la impresión convencional llamada offset húmeda, en la que la tinta y un líquido amortiguador acuoso se suministran a la placa. Otro procedimiento de impresión adecuado utiliza la llamada tinta fluida simple sin un líquido de amortiguación. Tintas fluidas simples adecuadas se han descrito en los documentos US 4.045.232; US 4.981.517 y US 6.140.392. En una realización más preferida, las tintas fluidas simples comprenden una fase de tinta, también llamada fase hidrofóbica u oleofílica, y una fase de polioliol tal como se describe en el documento WO 00/32705.

Ejemplos

Preparación del Ligando-01.

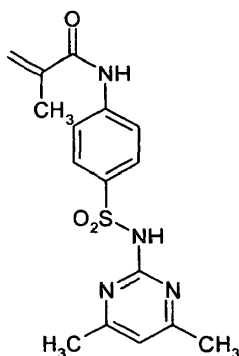
En un reactor de 250 ml, 162 mmol de monómero-01, 21,3 g (132 mmol) de acrilamida de bencilo, 0,43 g (6 mmol) de ácido acrílico y 103 g de butirolactona gamma fueron añadidos y la mezcla se calentó a 140°C, mientras se agitó

- 5 a 200 rpm. Un flujo constante de nitrógeno se puso sobre el reactor. Después de la disolución de todos los componentes, el reactor fue enfriado a 100°C. 0,35 ml de Trigonox™ DC50, disponible comercialmente por parte de Akzo Nobel, fueron añadidos seguido por la adición de 1,39 ml de Trigonox™ 141, disponible comercialmente por parte de Akzo Nobel, en 3,43 ml de butirolactona. La polimerización se inició y el reactor se calentó a 140°C durante 2 horas, con una dosis de 1,75 ml de Trigonox™ DC50. La mezcla se agitó a 400 rpm y a la polimerización se le permitió continuar durante 2 horas a 140°C. La mezcla de reacción se enfrió a 120°C y la velocidad de agitación se mejoró a 500 rpm. 85,7 ml de 1-metoxi-2-propanol se añadieron y la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente.
- 10 El ligando-01 fue analizado con espectroscopia 1H-NMR y cromatografía de exclusión por tamaño, utilizando dimetil acetamida/0,21 % LiCl como eluyente en una mezcla de la columna B 3x y en relación con los estándares de poliestireno.

	Mn	Mw	PD
Ligando-01	23500	67000	2.84

- 15 La mezcla de reacción se enfrió a 40°C y la solución de polímero resultante de 25% en peso se recogió en un tambor.

Monómero-01



- 20 Preparación del soporte litográfico.

Una lámina de aluminio de 0,30 mm de espesor fue desengrasada mediante inmersión de la lámina en una solución acuosa que contiene 34 g/l de hidróxido de sodio a 70°C durante 6 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,6 segundos. La lámina se granuló de manera electroquímica a continuación durante 8 segundos usando una corriente alterna en una solución acuosa que contiene 15 g/l de HCl, 15 g/l de iones de SO_4^{2-} y 5 g/l de Al^{3+} a una temperatura de 37°C y una densidad de corriente de 100 A/dm². La lámina de aluminio se pasiva a continuación mediante grabado con una solución acuosa que contiene 145 g/l de ácido sulfúrico a 80°C durante 5 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 4 segundos. La lámina fue sometida posteriormente a oxidación anódica durante 10 segundos en una solución acuosa que contiene 145 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 57°C y una densidad de corriente de 25 A/dm², a continuación se lavó con agua desmineralizada durante 7 segundos y se trató posteriormente durante 4 segundos con una solución que contiene 2,2 g/l de ácido polivinilfosfónico a 70°C, se lavó con agua desmineralizada durante 3,5 segundos y se secó a 120°C durante 7 segundos.

- 35 El soporte obtenido de este modo se caracteriza por una rugosidad superficial Ra de 0,35 a 0,40 μm (medida con interferómetro NT1100) y un peso anódico de 3,0 g/m².

Preparación del precursor de la placa de impresión PPP-01

- 40 El PPP-01 fue producido aplicando primero una primera capa de recubrimiento tal como se define en la Tabla 1 sobre el soporte litográfico descrito anteriormente. El recubrimiento fue aplicado en un espesor de recubrimiento húmedo de 20 μm y a continuación se secó a 135°C. El peso seco total de recubrimiento era de 0,75 g/m².

Tabla 1: Composición de la solución de la primera capa de recubrimiento

45

INGREDIENTES	Cantidad de producto (g)
Dowanol™ PM (1)	253,26
THF (2)	575,0
Ligando-01 (25% en peso) (3)	165,46
Violeta Cristal (4)	0,63
Tegoglide™ 410 (1% en peso) (5)	5,64
<p>(1) Dowanol™ MP es 1-metoxi-2-propanol, disponible comercialmente por parte de Dow Chemical Company.</p> <p>(2) THF es tetrahidrofurano.</p> <p>(3) Ligando-01, la preparación véase más arriba.</p> <p>(4) Crystal Violet, disponible comercialmente por parte de Ciba-Geigy.</p> <p>(5) TEGOGLIDE™ 410 es un copolímero de polisiloxano y poli (óxido de alquileo), disponible comercialmente por parte de TEGO CHEMIE SERVICE GmbH.</p>	

En la primera capa recubierta, una segunda capa tal como se define en la Tabla 2 fue recubierta con un espesor de recubrimiento húmedo de 25 μm y se secó a 135°C. El peso seco de recubrimiento fue de 0,67 g/m^2 .

5 Tabla 2: Composición de la solución de la segunda capa de recubrimiento

INGREDIENTES	Cantidad de producto (g)
Dowanol™ PM (1)	427,0
Butanona	484,0
Alnovol™ SPN452 (40% en peso) (2)	58,68
TMCA (10% en peso) (3)	2,23
SOO94 (4)	1,0
Crystal Violet (5)	0,39
Fluorad™ FC4432 (1% en peso) (6)	22,27
Tegoglide™ 410 (1% en peso) (7)	4,45
<p>(1) Véase la tabla 1.</p> <p>(2) Alnovol™ SPN452 es una solución de novolac, 40,5% en peso en Dowanol™ PM, disponible comercialmente por parte de CLARIANT.</p> <p>(3) TMCA es ácido 3,4,5-trimetoxi cinámico.</p> <p>(4) SOO94 es un tinte cianina que absorbe infrarrojos, disponible comercialmente por parte de FEW CHEMICALS; la estructura química de SOO94 es igual a IR-1 con X es anión de tosilato.</p> <p>(5) Véase la Tabla 1.</p> <p>(6) FLUORAD™ FC4432 es una solución de un copolímero de flúor del 1% en peso en Dowanol PM, disponible comercialmente por parte de 3M.</p> <p>(7) Véase la Tabla 1.</p>	

Imágenes y procesamiento del precursor de la placa de impresión PPP-01.

10 Una serie de precursores placa de impresión PPP-01, que tienen un área total de 1000 cm^2 , fueron expuestos con un Creo Trendsetter 3244 (soporte de placa, marca registrada de Creo, Burnaby, Canadá), que opera a 150 rpm y con una densidad de energía de 200 mJ/cm^2 .

Después de la exposición, las placas se cortaron en 24 tiras de 4,5 cm x 9,5 cm, y todas estas tiras fueron procesadas consecutivamente por inmersión de las tiras en 20 ml de un promotor, tal como se define en las Tablas 4

5 y en las Tablas 6 y 7, a una temperatura de 25°C y durante 30 segundos y la solución resultante adsorbida en cada tira fue exprimida para su retirada. Tras el procesamiento de las tiras, 15 ml de solución de desarrollo permaneció y esta solución se mantuvo a 25°C durante 4 días. La solución fue centrifugada mediante un Heraeus Labofuge 400 a 3500 rpm, y la cantidad de sedimentos se determinó gravimétricamente mediante la evaporación de los residuos durante 4 horas a 130°C.

Tabla 4: Composición de las soluciones de desarrollo DEV-01 a DEV-12

INGREDIENTES	DEV-referencia-01 (g)	DEV-01 a DEV-12 (g)
Na-metasilicato (1)	100	100
Crafol™ AP261 (2)	10,80	10,80
Surfynol™ 104h (3)	0,67	0,67
Synperonic™ T304 (4)	4,32	4,32
Na-benzoato (5)	2,00	2,00
Agua hasta	1000	1000
un compuesto de triazaindolisina añadido tal como se define en la Tabla 5		cantidad de compuesto de triazaindolisina añadido tal como se define en la Tabla 5
<p>(1), Na-metasilicato es pentahidratado de metasilicato de sodio, disponible comercialmente por parte de SILMACO NV</p> <p>(2) Crafol™ AP261 es sal de sodio alquiléter, disponible comercialmente por parte de COGNIS</p> <p>(3) Surfynol™ 104H es un tensioactivo, disponible comercialmente por parte de KEYSER & MACKAY</p> <p>(4) Synperonic™ T304 es un copolímero de bloque de óxido de etileno (= PEO) y óxido de propileno (=PPO) unido a etilendiamina (=EDA) en una proporción de EDA/PEO/PPO de 1/15/14 y que tiene un peso molecular promedio de 1600, disponible comercialmente por parte de UNIQEMA</p> <p>(5) Na-benzoato es sal sódica de ácido benzoico.</p>		

10 La Tabla 5 resume la cantidad de sedimentos para cada tipo de solución de desarrollo DEV-01 a DEV-12 y para DEV-referencia-01.

Tabla 5: Resultados de la evaluación de los sedimentos

EJEMPLO	Precursor	Promotor	Tipo de compuesto de triazaindolisina	Cantidad de compuesto de triaza-indolisina (g)	Cantidad de lodo en 15 ml de promotor (mg)
Ejemplo Comparativo 1	PPP-01	DEV-Ref-01	-	-	149
Invencción Ejemplo 1	PPP-01	DEV-01	Triazaindolisina -01	15	60
Invencción Ejemplo 2	PPP-01	DEV-02	Triazaindolisina -01	20	56
Invencción Ejemplo 3	PPP-01	DEV-03	Triazaindolisina -02	5	71
Invencción Ejemplo 4	PPP-01	DEV-04	Triazaindolisina -02	15	56
Invencción Ejemplo 5	PPP-01	DEV-05	Triazaindolisina -03	5	64
Invencción Ejemplo 6	PPP-01	DEV-06	Triazaindolisina -04	15	86
Invencción Ejemplo 7	PPP-01	DEV-07	Triazaindolisina -05	5	89

EJEMPLO	Precursor	Promotor	Tipo de compuesto de triazaindolisina	Cantidad de compuesto de triaza-indolisina (g)	Cantidad de lodo en 15 ml de promotor (mg)
Invencción Ejemplo 8	PPP-01	DEV-08	Triazaindolisina -06	5	60
Invencción Ejemplo 9	PPP-01	DEV-09	Triazaindolisina -06	15	52
Invencción ejemplo 10	PPP-01	DEV-10	Triazaindolisina -07	5	87
Invencción ejemplo 11	PPP-01	DEV-11	Triazaindolisina -07	15	76
Invencción ejemplo 12	PPP-01	DEV-12	Triazaindolisina -08	5	84

Los resultados en la Tabla 5 demuestran que para los ejemplos de la invención 1 a 12, que comprenden diferentes tipos de compuestos de triazaindolisina de la presente invención en diferentes concentraciones en la solución de desarrollo, la formación de sedimentos se reduce en comparación con el ejemplo comparativo 1, que no comprende ningún agente de inhibición de sedimentos.

5

REIVINDICACIONES

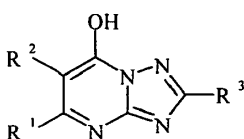
1. Procedimiento para la fabricación de una placa de impresión litográfica, que comprende las etapas de:

- 5 (1) proporcionar un precursor de placa de impresión litográfica sensible al calor que comprende un soporte que tiene una superficie hidrofílica, o que está provista de una capa hidrofílica, un recubrimiento sensible al calor,
 (2) exponer dicho precursor a modo de imagen con radiación infrarroja o calor, y
 10 (3) desarrollar dicho precursor expuesto a modo de imagen con una solución alcalina de desarrollo,

caracterizado porque un agente de inhibición de sedimentos está presente en dicho precursor o en dicha solución de desarrollo o en dicho precursor dicha solución de desarrollo, y en el que dicho agente de inhibición de sedimentos es un compuesto de triazaindolisina, que tiene una estructura de acuerdo con la fórmula I,

15

(Formula I)



en donde

- 20 R¹ es hidrógeno, un grupo alquilo, alquenilo, aralquilo, alquinilo, alcarilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, -OR⁴, -COOR⁵, -CO-NR⁶R⁷, -NR⁸-CO-R¹² o -NR¹⁰R¹¹;
 R² es hidrógeno, un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, un halógeno, -COOR⁵, -CO-NR⁶R⁷, -NR⁸-CO-R¹² o -NR¹⁰R¹¹;
 25 R³ es hidrógeno, un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, alcarilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, -SR⁹, -COOR⁵, -CO-NR⁶R⁷, -NR⁸-CO-R¹² o -NR¹⁰R¹¹;
 R⁴ a R¹¹ son seleccionados independientemente entre hidrógeno, un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, alcarilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;
 R¹² se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, alcarilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido -OR¹³ o -NR¹⁰R¹¹;
 30 R¹³ se selecciona entre un alquilo grupo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, alcarilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, o cada uno de R¹ y R², R⁶ y R⁷, R⁸ y R¹² o R¹⁰ y R¹¹ representan los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 7 miembros.

35 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que R¹ y R² se seleccionan independientemente entre hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R³ se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido con 1 a 5 átomos de carbono, o -SR⁹.

40 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R³ es hidrógeno.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el precursor comprende dicho agente de inhibición de sedimentos y en el que durante dicha etapa de desarrollo por lo menos parte de dicho agente de inhibición de sedimentos se elimina de dicho precursor.

45

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que durante o después de dicha etapa de desarrollo, se añade una solución de reposición que comprende dicho agente de inhibición de sedimentos a dicha solución de desarrollo.

50 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha solución de desarrollo alcalina que comprende dicho agente de inhibición de sedimentos también comprende un silicato o metasilicato.

8. Precursor de placa de impresión litográfica sensible al calor, que comprende sobre un soporte que tiene una superficie hidrofílica, o que está provista de una capa hidrofílica, un recubrimiento sensible al calor que comprende
 55 (i) un agente de absorción de infrarrojos, (ii) una resina oleofílica alcalina soluble cuya solubilidad en una solución de desarrollo alcalina se reduce en el recubrimiento y cuya solubilidad en una solución de desarrollo alcalina aumenta bajo calentamiento o radiación de infrarrojos y (iii) un agente de inhibición de sedimentos que es un compuesto de triazaindolisina que tiene una estructura según la fórmula I, tal como se define en la reivindicación 1.

9. Procedimiento para reducir la formación de sedimentos mediante el desarrollo de un precursor de placa de impresión litográfica sensible al calor según la reivindicación 1, con una solución alcalina de desarrollo, en el que dicho precursor y/o dicha solución de desarrollo comprenden un agente de inhibición de sedimentos que es un compuesto de triazaindolisina que tiene una estructura de acuerdo con la fórmula I, tal como se define en la reivindicación 1.

5