



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 748**

51 Int. Cl.:
G03F 7/028 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03818680 .5**

96 Fecha de presentación : **24.09.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1673663**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.06.2006**

54 Título: **Composiciones de revestimiento fotosensibles para elementos litográficos.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.08.2011

73 Titular/es: **IBF - Indústria Brasileira de Filmes S/A**
Rua Lauro Müller, 116-10 Andar
Cep-22290-160 Rio de Janeiro, BR

72 Inventor/es: **Arias, André, Luiz;**
Arias, Luiz, Nei;
Arias, Marjorie y
Provenzano, Mario, Italo

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 363 748 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

Composiciones de revestimiento fotosensibles para elementos litográficos.

ANTECEDENTES

5 1. Campo de la invención

La invención se refiere a composiciones de revestimiento fotosensibles útiles para la preparación de planchas litográficas, películas para prueba de colores, materiales protectores aislantes y similares.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 La técnica de la impresión litográfica se basa en la inmiscibilidad de aceite y agua, en la que la materia aceitosa o tinta es, preferiblemente, retenida por la superficie con imagen y el agua o solución mojadora es, preferiblemente, retenida por la superficie sin imagen. Cuando una superficie adecuadamente preparada se humedece con agua y se aplica tinta, la base o superficie sin imagen retiene el agua y repele la tinta mientras la superficie con imagen acepta la tinta y repele el agua. La tinta sobre la superficie con imagen se transfiere después a la superficie de un material sobre el que se va a reproducir la imagen, tal como papel, tela y similar. Normalmente, la tinta se transfiere a un material intermedio denominado mantilla que de forma alternativa transfiere la tinta a la superficie del material sobre el que se va a reproducir la imagen.

20 Un tipo muy ampliamente usado de plancha de impresión litográfica tiene un revestimiento fotosensible aplicado sobre un soporte con base de aluminio. El revestimiento puede responder a la luz por tener la parte que está expuesta se vuelve soluble de manera que es retirada en el proceso de revelado. Una plancha de este tipo se denomina trabajo en positivo. A la inversa, cuando esa parte del revestimiento que llega a exponerse se vuelve endurecido, la plancha se denomina trabajo en negativo. En ambos casos, la superficie con imagen que queda es receptora de tinta u oleófila y la superficie sin imagen o base es receptora de agua o hidrófila. La diferenciación entre las superficies con imagen y sin imagen se hace en el proceso de exposición en el que se aplica una película a la plancha con un vacío para asegurar un buen contacto. La plancha se expone después a una fuente de luz o de energía. La fuente de energía puede estar principalmente en las partes UV, visible o IR del espectro electromagnético. En el caso en que se usa una plancha positiva, la superficie sobre la película que corresponde a la imagen sobre la plancha es opaca de manera que ninguna luz dará sobre la plancha, mientras que la superficie sobre la película que corresponde a la superficie sin imagen es transparente y permite la transmisión de luz al revestimiento que después llega a ser más soluble y se retira. En el caso de una plancha negativa, lo contrario es cierto. La superficie sobre la película que corresponde a la imagen es transparente mientras la superficie sin imagen es opaca. El revestimiento bajo la superficie transparente de la película está endurecido por la acción de la luz mientras que la superficie a la que no da la luz se retira. La superficie endurecida por la luz de una plancha negativa es, por tanto, oleófila y aceptará tinta mientras que la superficie sin imagen que ha tenido el revestimiento retirado por la acción de un revelador es insensibilizada y es, por tanto, hidrófila.

40 La formación de imágenes digitales directas de planchas de impresión offset ha llegado a ser cada vez más importante en la industria de la impresión. Los avances en la tecnología de láseres de estado sólido han fabricado fuentes de energía atractivas de láseres de diodo de accionamiento medio a alto para filmadoras, particularmente láseres que emiten energía en la región del azul del espectro visible (400 - 410 nm) aunque la formación de imágenes a otras longitudes de onda puede realizarse de forma ventajosa tal como a 488 nm y 532 nm. El uso de exposición a láser controlado evita la necesidad de usar una película o máscara cuando se realizan exposiciones de imágenes, facilitando de ese modo una operación de confección de planchas.

45 Hay varias patentes de Estados Unidos relacionadas con composiciones de formación de imágenes sensibles a varias longitudes de onda en las regiones del visible y del UV cercano del espectro electromagnético que contienen resinas ligantes, monómeros etilénicamente insaturados, fotoiniciadores y son de trabajo negativo. Una placa de trabajo en negativo basado en una sola capa fotosensible que usan un monómero etilénicamente insaturado que es un compuesto fosfato con al menos un grupo (met)acrililoilo, iniciador de fotopolimerización y un ligante polimérico se describe en la patente de Estados Unidos 6.514.668. La patente de Estados Unidos 6.232.038 describe una composición fotosensible que comprende un compuesto que contiene un enlace etilénicamente insaturado, un tinte sensibilizador y un iniciador de fotopolimerización que es o un complejo de boro o un compuesto que contiene un grupo halometilo. Lo descrito en la patente de Estados Unidos 5.922.508 es un sistema de doble capa en el que la primera capa es fotopolimerizable y está comprendida por un ligante, tinte fotorreducible, un iniciador fotopolimerizable y un monómero etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo insaturado y un grupo fotoxidable. Este revestimiento está cubierto con una combinación de polímero/tinte que tiene una ventana de transparencia entre 300 y 700 nm pero es opaca entre 350 y 400. La patente de Estados Unidos 5.912.105 describe un producto revestido dual en el que la primera capa es fotosensible y contiene un ligante polimérico, un compuesto

polimerizable con al menos dos grupos insaturados y un sistema iniciador generador de radicales libres. Este se cubre con una capa barrera para el oxígeno.

5 El documento EP 0 684 522 A1 describe una composición sensible a la radiación para imprimir placas que comprende un compuesto metaloceno como fotoiniciador, un compuesto onio, un ligante, uno o más compuestos polimerizables y uno o más tintes que tienen absorción en el intervalo de 250 nm a 700 nm.

10 Uno de los problemas asociados con estos y similares sistemas es que a menudo hay integridad insuficiente de las superficies con imagen que quedan después del revelado de la placa de impresión para realizar de forma eficaz el proceso de impresión para impresiones de larga duración, dando como resultado de ese modo imágenes impresas con menos resolución y calidad de impresión que la deseada. Otro problema es que a ciertas longitudes de onda (es decir, 400 - 410 nm), la fotovelocidad requerida de la placa es muy alta. Los láseres en esta región tienen una baja potencia efectiva requiriendo de ese modo que la placa tenga intrínsecamente mayor fotovelocidad. Puede que sea difícil tener un producto de placa capaz de ser satisfactoriamente reproducido a niveles de potencia tan bajos

15 El objeto de la presente invención es proporcionar un elemento capaz de proporcionar grandes tiradas, mientras tenga gran resolución y gran fotosensibilidad.

20 **SUMARIO DE LA INVENCION**

25 La invención proporciona una composición de una capa fotopolimerizable que comprende: (a) un ligante polimérico; (b) un monómero etilénicamente insaturado con una funcionalidad de tres o más; (c) un compuesto absorbente de la radiación; (d) un fotoacelerador; y (e) un compuesto onio; caracterizado porque la composición de la capa fotopolimerizable comprende además un activador de la adherencia y dicho compuesto fotoacelerador se selecciona del grupo constituido por alquiltiocarbamatos de metal, alquilariltiocarbamatos de metal, derivados mercapto de benzotiazol, de benzimidazol, de benzoxazol y de quinazolinona disulfuro de alquiltiuram, disulfuro de alquilariltiuram y mezclas de los mismos.

30 La invención se refiere además a un material sensible a la radiación que comprende un sustrato metálico y dos capas (1) y (2) construidas sobre él en la secuencia establecida, en donde la primera capa (1) comprende la anterior composición de la capa fotopolimerizable y la segunda capa (2) comprende un polímero con ligera a ninguna permeabilidad al oxígeno.

35 La invención proporciona también un proceso para preparar una imagen que comprende (i) proporcionar el anterior material sensible a la radiación, (ii) exponer en adecuado calco dicha superficie de formación de imágenes del material sensible a la radiación a una fuente de energía que emite un rayo láser en la longitud de onda del azul suficiente para insolubilizar, al menos parcialmente, la superficie irradiada y para formar una imagen latente expuesta, que inicia la reacción fotoquímica; (iii) calentar el material expuesto sensible a la radiación a una temperatura suficiente durante un tiempo suficiente hasta completar la reacción de reticulación química y para formar una imagen completamente insolubilizada; (iv) retirar dicha segunda capa (2) con agua; y (v) poner en contacto dicha primera capa (1) con un material de revelado en el que las superficies no expuestas de dicha primera capa (1) se retiran selectivamente de dicho sustrato metálico.

45 Si la composición de la capa fotopolimerizable se aplica a una plancha de aluminio texturizado y anodizado, la plancha revestida puede usarse como una plancha de impresión planográfica (litográfica) capaz de imprimir miles de imágenes de gran calidad y de gran resolución. La composición puede usarse también como un recubrimiento fotográfico para fabricar circuitos impresos.

50 **DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION**

55 La presente invención describe un material formador de imágenes fotopolimerizable y un proceso para la producción de un precursor de plancha de impresión para impresión offset con el uso de este material. El material de acuerdo con la invención consiste en 1) un sustrato metálico, 2) una capa fotopolimerizable que es reticulable por medio de radicales libres y especies catiónicas y es sensible a la radiación en el intervalo del UV cercano y del visible pero no muy sensible a la radiación en la región del infrarrojo, y 3) una capa que es transparente a la radiación en el intervalo del UV cercano y del visible, solo ligeramente permeable al oxígeno.

60 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de revestimiento fotosensible para la formación de imágenes directas por láser o diodo láser, que 1) tenga gran sensibilidad a una fuente de energía láser que emite en el UV cercano y en el visible del espectro electromagnético, 2) que pueda manejarse fácilmente bajo luz amarilla convencional sin que requiera ningún entorno especial tal como la luz roja, 3) que pueda revelarse con un revelador alcalino acuoso, y 4) que tenga estabilidad para el almacenamiento a largo plazo antes de su uso. Es, además, un objeto de la presente invención mejorar la sensibilidad de las capas fotopolimerizables, en particular de materiales para la producción de placas de impresión, sin una reducción simultánea de la resolución. La fotosensibilidad mejorada debería ser alcanzada por el equilibrio de un compuesto sensible a la radiación, un fotoacelerador y un

65

compuesto onio. En particular, se ha encontrado que la relación de acelerador y de sal onio puede emplearse ventajosamente para lograr un nivel de sensibilidad muy elevado. La relación de acelerador frente a la sal onio es del orden de 20:1 más preferido es 15:1 y lo más preferido es 8:1.

5 Otros objetos, características y ventajas de la presente invención llegarán a ser evidentes por los expertos en la técnica a partir de la siguiente descripción detallada. Debería entenderse sin embargo que la descripción detallada y los ejemplos preferidos, aunque indican realizaciones preferidas de la presente invención, se dan a modo de ilustración y no de limitación. El alcance de la presente invención está definido por el conjunto de las reivindicaciones.

10 Los ligantes poliméricos usados en la presente invención son copolímeros de ácido (met)acrílico con (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de alquenoilo, (met)acrilatos de arilo, (met)acrilatos de alquilarilo, (met)acrilonitrilo o similares;

15 terpolímeros de ácido (met)acrílico con (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de alquenoilo, (met)acrilatos de arilo, (met)acrilatos de alquilarilo, (met)acrilonitrilo, estireno y, opcionalmente, estirenos sustituidos, acetato de vinilo o similares;

20 tetra-polímeros o penta-polímeros de ácido (met)acrílico con (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de alquenoilo, (met)acrilatos de arilo, (met)acrilatos de alquilarilo, (met)acrilonitrilo, estireno y, opcionalmente, estirenos sustituidos, acetato de vinilo o similares;

20 copolímeros de ácido vinilacético con (met)acrilatos de alquilo y/o (met)acrilatos de alquenoilo;

En general, los ligantes poliméricos que pueden usarse son poli[(met)acrilatos de alquilo] en los que el grupo alquilo es, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, isobutilo, n-butilo, n-hexilo, 2-etilhexilo, y similares.

25 Ligantes particularmente adecuados son los que son insolubles en agua, solubles en disolventes orgánicos, y parcialmente solubles o hinchables en soluciones acuosas alcalinas.

30 Los polímeros descritos anteriormente son particularmente útiles cuando el peso molecular está entre 1.000 y 300.000, más preferido entre 5.000 y 200.000 y lo más preferido entre 10.000 y 120.000. Se prefiere que el índice de acidez esté entre 5 y 300, más preferido entre 10 y 250 y lo más preferido entre 25 y 175.

La cantidad de ligante polimérico en la capa de fotopolímero se prefiere que esté entre 10% y 80%, más preferido que esté entre 15% y 70% y lo más preferido que esté entre 20% y 55%.

35 Los monómeros etilénicamente insaturados son acrilatos y metacrilatos de alcoholes trihidroxilados o polihidroxilados. Monómeros particularmente adecuados son los derivados de trimetilopropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y similares. Los derivados preferidos son los ésteres de metacrilatos. Los derivados más preferidos son los ésteres de acrilatos, debido a la ligera mejora de la fotovelocidad. Uno o más de los acrilatos o metacrilatos polifuncionales pueden mezclarse ventajosamente juntos para lograr varias características de comportamiento.

40 También, cuando la fotovelocidad no es el objetivo principal, un monómero polifuncional puede ser ventajosamente mezclado con acrilatos y metacrilatos monofuncionales y difuncionales para lograr varias características de comportamiento.

45 El monómero polifuncional o los monómeros polifuncionales se prefiere que estén entre 5% y 85%, más preferido que estén entre 15% y 70%, y lo más preferido que estén entre 25% y 60%.

50 El compuesto absorbente de la radiación es capaz de generar radicales libres bajo la influencia de radiación en la región del UV cercano o del visible del espectro electromagnético. Una clase preferida de compuestos absorbentes se denominan generalmente titanocenos. Ejemplos específicos de compuestos de este tipo son dicloruro de dicitropentadienil-Ti, dicitropentadienil-Ti-bisfenilo, dicitropentadienil-Ti-bis-2,3,4,5,6-pentafluorofen-1-ilo, dicitropentadienil-Ti-bis-2,3,5,6-tetrafluorofen-1-ilo, dicitropentadienil-Ti-bis-2,6-difluorofen-1-ilo, dicitropentadienil-Ti-bis-2,4-difluorofen-1-ilo.

55 Otra clase útil de compuestos son los hexaarilbiimidazoles. Ejemplos específicos de compuestos de este tipo son 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetra(p-fluorofenil)biimidazol, 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetra(p-clorofenil)biimidazol, 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetra(o-clorofenil)biimidazol, 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetra(o,p-diclorofenil)biimidazol, y 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetra(o,p-dibromofenil)biimidazol.

60 Otra clase útil de compuesto absorbente de la radiación son las triazinas sustituidas con halometilo. Ejemplos específicos de esta clase son tris-triclorometil-s-triazina, bis-triclorometil-s-triazina, tris-trifluorometil-s-triazina, y similares.

65 Se prefiere que el compuesto de la radiación esté entre 1% y 25%, más preferido que esté entre 3% y 20% y lo más preferido que esté entre 5 y 15%.

- 5 El acelerador fotoacelerador actúa en combinación con el compuesto absorbente de la radiación y la sal onio para realzar la fotovelocidad. Ejemplos de fotoaceleradores incluyen, pero no se limitan a dietilditiocarbamato de cinc, etilfenilditiocarbamato de cinc, disulfuro de dibenzotiazilo, 2-mercaptobenzotiazol, benzotiazilo-2-ciclohexil-sulfenamida, benzotiazil-2-sulfeno-morfolida, disulfuro de dimetildifeniltiuram, disulfuro de tetrametiltiuram, 2-mercaptobenzimidazol, 2-mercapto-5-metilbenzimidazol, 2-mercaptobenzoxazol, 2-mercapto-4(3H)-quinazolinona.
- Se prefiere que el compuesto fotoacelerador esté entre 0,1% y 15%, más preferido que esté entre 0,5% y 10%, y lo más preferido que esté entre 1 y 8%.
- 10 El compuesto onio actúa en unión con el fotoacelerador y el compuesto absorbente de radiación para realzar la fotovelocidad. Las clases generales son amonio, arsonio, bismutonio, bromonio, cloronio, diazonio, fluoronio, yodonio, oxonio, fosfonio, selenonio, estilonio, sulfonio y teluronio. Los compuestos dentro de cada grupo trabajan algo. Los más útiles son yodonio, diazonio, y sulfonio. Ejemplos específicos de compuestos útiles incluyen pero no se limitan a cloruro de difenil-yodonio, hexafluorofosfato de difenilyodonio, hexafluoroantimoniato de defenilyodonio, hexafluoroantimoniato de triarilsulfonio, hexafluorofosfato de triarilsulfonio, hexafluoroantimoniato de [4-[(2-hidroxitetradecil)oxi]fenil]fenilyodonio, y similares.
- 15 Se prefiere que el compuesto onio esté entre 0,01% y 8%, más preferido que esté entre 0,05% y 5% y lo más preferido que esté entre 0,1 y 3%.
- 20 El activador de adherencia reacciona con el revestimiento y también con el sustrato para ayudar a anclar la capa fotosensible al sustrato. Esto proporciona revestimientos de mayor duración con superior fotovelocidad aparente. Los activadores de adherencia preferidos están funcionalizados como silanos o siloxanos. Ejemplos específicos de activadores de adherencia incluyen pero no se limitan a 3-aminopropiltriétoxissilano, viniltriétoxissilano, N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxissilano, trietilclorosilano, metacriloxipropil-trimetoxissilano, metiltriétoxissilano, octiltriétoxissilano, trietilclorosilano, clorometiltrimetilsilano, y similares.
- 25 Se prefiere que el activador de adherencia esté entre 1% y 35%, más preferido que esté entre 5% y 30% y lo más preferido que esté entre 10 y 25%.
- 30 El revestimiento de fotopolímero fotosensible se aplica aparte del disolvente o disolventes orgánicos. Los disolventes usados sólo necesitan ser disolventes para todos los componentes y no son críticos para el apropiado funcionamiento del revestimiento. La selección de disolventes se regula mejor por el equipo de revestimiento, los laminadores, los secadores, y otros elementos fácilmente reconocibles por el experto en la técnica. El peso de revestimiento que queda después de retirar los disolventes en el proceso de secado se prefiere que esté entre 0,5 g/m² y 3,0 g/m², más preferido que esté entre 0,8 g/m² y 2,5 g/m², y lo más preferido que esté entre 1,0 g/m² y 2,0 g/m².
- 35 Además de las realizaciones preferidas, la composición puede, opcionalmente, pero de forma ventajosa, contener estabilizantes, fotoactivadores, tintes, modificadores de la reología, y aditivos para dar una imagen visible después de la exposición.
- 40 Lo anteriormente mencionado describe el revestimiento fotosensible. El revestimiento aplicado al sustrato metálico se recubre después con una capa barrera de oxígeno. La capa barrera debe ser fundamentalmente no permeable al oxígeno. El oxígeno enfriará rápidamente los radicales libres y por tanto impedirá que tenga lugar cualquier reacción efectiva, lo que impediría la insolubilización del revestimiento de fotopolímero. Esto debe evitarse. La capa barrera se prefiere que se aplique aparte de agua o una mezcla de agua/disolvente orgánico. El polímero usado para formar la película se prefiere que sea muy, o fundamentalmente, soluble en agua ya que la película se retira después de la exposición con un enjuagado con agua y antes del revelado. Los polímeros que pueden ser útiles incluyen pero no se limitan a gelatina, goma arábica, copolímeros de poli(éter vinílico)/anhídrido maleico, polivinil-metil-éter, poli(alcohol vinílico), metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, poli(ácido carboxílico), y similares. Del grupo listado, el polímero preferido es poli(alcohol vinílico). El poli(alcohol vinílico) se proporciona en forma parcialmente hidrolizada, totalmente hidrolizada y superhidrolizada. Al pasar de parcialmente hidrolizada a superhidrolizada, se reduce la solubilidad en agua. Es, por tanto, preferido usar poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizada o una combinación de
- 50 parcialmente y totalmente hidrolizada. La relación preferida de parcialmente hasta totalmente hidrolizada es 20% a 80%, más preferido es 30% a 70% y lo más preferido es 45% a 55%. El peso molecular de un polímero usado para crear una capa barrera se prefiere que esté entre 500 y 150.000, más preferido que esté entre 1.000 y 100.000 y lo más preferido que esté entre 2.000 y 70.000.
- 55 El polímero formador de película puede ser revestido por fuera solamente de agua o de una mezcla de agua y un disolvente de baja temperatura de ebullición. Esto no es tan importante para el comportamiento del producto sino más bien para el procedimiento de revestimiento y secado. El peso del revestimiento que queda después de que el disolvente o disolventes se retiren en el proceso de secado se prefiere que esté entre 1,0 g/m² y 5,0 g/m², más preferido que esté entre 1,5 g/m² y 4,0 g/m², y lo más preferido que esté entre 2,0 g/m² y 3,0 g/m².
- 60

Una plancha preparada con el revestimiento fotosensible y una cobertura barrera como la descrita anteriormente se aplica a un sustrato metálico. La presente invención se refiere principalmente a planchas de impresión litográfica planográfica offset. El sustrato más común es el aluminio. Cuando se usa aluminio debe ser tratado con diversos procedimientos para producir un soporte adecuado como revestimiento fotosensible.

El aluminio debe ser limpiado para eliminar los aceites de la laminación. Los agentes de limpieza habituales son sistemas detergentes alcalinos acuosos así como también disolventes. Después de enjuagar, la superficie debe hacerse rugosa hasta una superficie específica incrementada. El estado áspero puede lograrse a través de un granado mecánico, mordentado termoquímico o mordentado electroquímico. Un procedimiento preferido para hacer rugosa la superficie de aluminio es el proceso electroquímico. La banda está adyacente a los electrodos y se hace pasar una corriente alterna desde los electrodos hasta la banda a través de un electrolito ácido. Lo más normal es usar ácido hidroc্লórico o ácido nítrico. Esto da como resultado el texturizado de la superficie mediante la disolución controlada de aluminio de la superficie. La superficie rugosa es enjuagada. El aluminio es un metal relativamente blando. Por tanto, es normal endurecer la superficie del aluminio a través de un proceso de anodización. En este proceso, en donde el aluminio hace de ánodo, se usa corriente continua. La corriente es pasada a través de un electrolito para formar óxido de aluminio en la superficie. En este proceso, lo más normal es usar ácido sulfúrico o ácido fosfórico. El peso de óxido se prefiere que sea mayor que $1,0 \text{ g/m}^2$. La superficie enjuagada se torna finalmente hidrófila de manera que permita un comportamiento aceptable en el proceso de impresión. La base, o superficie sin imagen, debe aceptar el agua y repeler la tinta. A la inversa, la imagen debe aceptar la tinta y repeler el agua. La superficie se torna hidrófila mediante el uso de un proceso termoquímico o de un proceso electroquímico. Los agentes más normalmente usados son silicatos de metales alcalinos, sales fosfatos y homopolímeros y copolímeros de ácido vinilfosfónico. La superficie se reviste después con ambos revestimientos y está lista para ser expuesta.

Una placa se coloca preferiblemente en un montador de imágenes para la formación de imágenes. Los montadores de imágenes pueden producir a diversas longitudes de onda. Pueden producir en las partes UV, visible e infrarrojo del espectro electromagnético. Recientemente se ha hecho mucho con sistemas de respuesta en la porción del infrarrojo. Más recientemente, ha habido un movimiento hacia la región del azul ($400 - 410 \text{ nm}$) debido a la llegada de diodos láseres relativamente baratos que emiten hasta 30 mW . Los montadores de imágenes en el mercado se alejan de una red de diodos láser por razones de coste y de eficacia. Sin embargo, al no usar una red, la reducida potencia para la placa requiere que una placa aceptable debe tener sensibilidades intrínsecamente muy elevadas. Mientras hasta ahora los requisitos de energía para la placa estaban en el intervalo de $100 - 200 \mu\text{J/cm}^2$, con un diodo láser azul como fuente de energía y de formación de imágenes, los revestimientos actuales tienen que formar imágenes aceptablemente con $20 - 50 \mu\text{J/cm}^2$.

Escher-Grad produce la unidad Cobalt 4 que es un montador de imágenes que emite en la región del azul. Hay una pérdida de energía a través de las fibras ópticas de 30 milivatios en la fuente de láser. Aproximadamente la mitad, o 15 milivatios , están disponibles para formar la imagen en la placa. Es una sola unidad de láser de diodo. Por tanto, una placa en la que se forme la imagen de forma satisfactoria no necesitará más que $50 \mu\text{J/cm}^2$. Para elaborar un producto comercialmente aceptable se requieren $35 \mu\text{J/cm}^2$ que se ajustaría más cómodamente al intervalo de uso.

La placa con la imagen se transporta después a un horno con el propósito de calentar la placa. Este calor continúa la reacción iniciada por la exposición al láser y asegura la finalización de la reacción necesaria para producir una imagen resistente. El calentamiento es importante pero no tan crítico como la relación tiempo/temperatura. Hay un punto en el que se producirá un fallo de reciprocidad. Una temperatura preferida es de 100°C durante $20 - 40$ segundos. Una temperatura de 120°C durante $12 - 24$ segundos también es útil. El experto en la técnica reconocerá la relación y será capaz de ajustarla como corresponda. La placa con la imagen formada se enjuaga con agua para retirar la capa barrera. La placa se revela después durante lo cual la parte no expuesta del revestimiento se retira y la parte expuesta permanece y se corresponde con la información digitalizada que se usó para pulsar el láser de diodo en el proceso de formación de imágenes. La placa se enjuaga después y se trata con un terminador. El terminador retiene la imagen y las características de la base hasta que la placa es colocada en la prensa para impresión.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la invención:

Ejemplo Comparativo 1

Se preparó una solución de revestimiento disolviendo $6,3 \text{ gr}$ de un ligante copolímero acrílico (17% de ácido metacrílico, 83% de metacrilato de metilo) en $82,7 \text{ gr}$ de éter monometílico de etilenglicol. Cuando el polímero se disolvió completamente se añadieron $8,7 \text{ gr}$ de monohidroxipentaacrilato de dipentaeritritol junto con $1,7 \text{ gr}$ de un absorbedor de radiación titanoceno vendido por Ciga Geigy como Irgacure 784 y $3,8 \text{ gr}$ de metacriloxipropil-trimetoxi-silano. El revestimiento se revistió por rotación sobre un sustrato de aluminio que se granó electroquímicamente en ácido hidroc্লórico, se anodizó usando ácido sulfúrico y se trató posteriormente con poli(ácido vinilfosfónico). La placa se secó a 100°C durante 60 segundos y se recubrió con una solución al 10% de poli(alcohol vinílico) (Mowitol 2-88). La primera capa fue de $1,25 \text{ g/m}^2$ y la cobertura fue de $2,4 \text{ g/m}^2$. En la placa se

formó la imagen en una unidad de Escher-Grad Cobalt 4 que usó aproximadamente 40 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. La placa con la imagen se termotrató a 100°C durante 20 segundos. La cobertura se retiró por enjuagado con agua. La placa se reveló después usando el revelador de placa negativa estándar producido por I.B.F. Se observó una imagen que se eliminó rápidamente por lavado. No había ningún revestimiento remanente en la superficie de la placa después de una inspección rigurosa.

Ejemplo Comparativo 2

Se preparó una placa de forma similar a la descrita en el Ejemplo Comparativo 1 excepto que además de los ingredientes dados se añadieron 0,40 gr de 2-mercaptobenzotiazol. La placa se revistió, se formó la imagen y se procesó de forma similar. Después del revelado se observó una imagen. La densidad continua indicó un sólido 1. La escala de semitonos de 150 líneas daba puntos de un 5% para un retículo del 95%. El beneficio de usar un fotoacelerador se vió inmediatamente.

Ejemplo Comparativo 3

Se preparó una placa de forma similar a la descrita en el Ejemplo Comparativo 1 excepto que además de los ingredientes dados se añadieron 0,10 gr de hexafluorofosfato de tolii-yodotolilo. La placa se revistió, se formó la imagen y se procesó de forma similar. Después del revelado se observó una imagen. La densidad continua indicó un sólido 1. La escala de semitonos de 150 líneas daba puntos de un 10% para un retículo del 97%. El beneficio de usar un compuesto onio se vió inmediatamente.

Ejemplo 4

Se preparó una placa de forma similar a la descrita en el Ejemplo Comparativo 1 excepto que además de los ingredientes dados se añadieron 0,10 gr de hexafluorofosfato de difenilyodonio y 0,40 gr de 2-mercaptobenzoxazol. La placa se revistió, se formó la imagen y se procesó de forma similar. Después del revelado se observó una imagen. La densidad continua indicó un sólido 9. La escala de semitonos de 150 líneas daba puntos de un 1,0% para un retículo del 90%. El beneficio de usar un compuesto onio en combinación con un fotoacelerador fue inesperado y sorprendente.

Ejemplo 5

Se preparó una placa de forma similar a la descrita en el Ejemplo 4 excepto que el copolímero acrílico usado como ligante fue sustituido por 6,3 gr de un polímero hecho con 17% de ácido metacrílico, 20% de metacrilato de hidroxietilo y 63% de metacrilato de metilo. El polímero se hizo reaccionar posteriormente con 20% de cloruro de acrilóilo para dar el polímero ahora fotosensible. La placa se revistió, se formó la imagen y se procesó de forma similar. Después del revelado se observó una imagen de gran intensidad. La densidad continua indicó un sólido 12. La escala de semitonos de 150 líneas daba puntos de un 0,5% para un retículo del 85%. Se observó que el uso de un polímero fotosensible que llegaba a integrarse con la reticulación era muy ventajoso frente a un polímero inerte con ninguna fotosensibilidad.

Ejemplo 6

Se preparó una solución de revestimiento de acuerdo con lo siguiente:

INGREDIENTE	CANTIDAD (gr)
Resina ligante del Ejemplo 5	6,50
Tetraacrilato de pentaeritritol	8,50
Metacriloxipropil-trimetoxi-silano	3,80
Irgacure 784	1,70
Benzoato de dimetilamina	0,50
2-mercaptobenzimidatiazol	0,40
Hexafluorofosfato de difenilyodonio	0,01
Flexo Blue 636	0,06
2-metoxi-propanol	78,53

La solución se revistió con rotación sobre la misma superficie de aluminio descrita en el Ejemplo Comparativo 1, se revistió y se secó de forma similar. En la placa se formó la imagen y se procesó del mismo modo. Con la presencia de un tinte, la imagen fue más fácil de ver y de leer. La plancha produjo un sólido 8 y 1% hasta 90% con el semitono de 150 líneas. Los resultados fueron fundamentalmente los mismos que los del Ejemplo 4, mostrando de ese modo que la inclusión de un tinte no afectaba desfavorablemente el comportamiento y la velocidad. También, la sustitución de un fotoacelerador y fotomonómero alternativos no cambiaba la alta fotovelocidad y resolución.

5 La solución se revistió con rotación sobre la misma superficie de aluminio descrita en el Ejemplo Comparativo 1, se revistió y se secó de forma similar. En la placa se formó la imagen y se procesó del mismo modo. Con la presencia de un tinte, la imagen fue más fácil de ver y de leer. La plancha produjo un sólido 8 y 1% hasta 90% con el semitono de 150 línea. Los resultados fueron fundamentalmente los mismos que los del Ejemplo 4, mostrando de ese modo que la inclusión de un tinte no afectaba desfavorablemente el comportamiento y la velocidad. También, la sustitución de un fotoacelerador y un fotomómero alternativos no cambiaba la alta fotovelocidad y resolución

REIVINDICACIONES

1. Una composición de una capa fotopolimerizable que comprende:
- 5 (a) un ligante polimérico;
 (b) un monómero etilénicamente insaturado que presenta una funcionalidad de tres o más;
 (c) un compuesto que absorbe las radiaciones;
 (d) un fotoacelerador; y
 (e) un compuesto onio;
- 10 **caracterizado porque** la composición de la capa fotopolimerizable comprende además un activador de adherencia, y dicho compuesto fotoacelerador se escoge del grupo constituido por alquiltiocarbamatos metálicos, alquilariltiocarbamatos metálicos, derivados de mercapto-benzotioazol, de benzimidazol, de benzoxazol y de quinazolina, disulfuro de alquiltiuram, disulfuro de alquilariltiuram, y mezclas de los mismos.
2. La composición según la reivindicación 1, **caracterizada porque**
- 15 dicho ligante polimérico está presente en una cantidad desde 10 a 80% en peso,
 dicho monómero etilénicamente insaturado está presente en una cantidad desde 5 a 85 % en peso,
 dicho compuesto que absorbe la radiación está presente en una cantidad desde 1 a 25% en peso,
 dicho fotoacelerador está presente en una cantidad desde 0,1 a 15% en peso,
 dicho compuesto onio está presente en una cantidad desde 0,01 a 8% en peso,
 20 dicho activador de adherencia está presente en una cantidad desde 1 a 35% en peso,
 estando estas cantidades expresadas con relación al peso en seco de dicha composición.
3. La composición según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada porque** dicho ligante polimérico consiste en:
- 25 (i) un copolímero que se selecciona del grupo constituido por el ácido (met)acrílico con (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de alquenilo, (met)acrilatos de arilo, (met)acrilatos de alquilarilo, (met)acrilonitrilo, y mezclas de los mismos;
 o
 (ii) un terpolímero que se selecciona del grupo constituido por el ácido (met)acrílico con (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de alquenilo, (met)acrilatos de arilo, (met)acrilatos de alquilarilo, (met)acrilonitrilo,
 30 estireno y, opcionalmente, estirenos sustituidos, acetato de vinilo, y mezclas de los mismos; o
 (iii) un tetra-polímero o penta-polímero que se selecciona del grupo constituido por el ácido (met)acrílico con (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de alquenilo, (met)acrilatos de arilo, (met)acrilatos de alquilarilo, (met)acrilonitrilo, estireno y, opcionalmente, estirenos sustituidos, acetato de vinilo, y mezclas de los mismos; o
 35 (iv) un copolímero de ácido vinilacético con (met)acrilatos de alquilo y/o (met)acrilatos de alquenilo; o
 (v) un poli[(met)acrilato de alquilo] en el que el grupo alquilo es metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, isobutilo, n-butilo, n-hexilo, 2-etilhexilo, y mezclas de los mismos.
4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** dicho ligante polimérico tiene un peso molecular comprendido entre 1.000 y 300.000, preferiblemente entre 50.000 y 200.000 y, más preferiblemente, entre 10.000 y 120.000.
5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** dicho monómero etilénicamente insaturado se selecciona del grupo constituido por acrilatos y metacrilatos de alcoholes alifáticos trihidroxilados o polihidroxilados, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, y mezclas de los mismos.
- 45 6. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** dicho compuesto que absorbe la radiación es:
- 50 (i) un titanoceno que se selecciona del grupo constituido por dicloruro de dicitropentadienil-Ti, dicitropentadienil-Ti-bisfenilo, dicitropentadienil-Ti-bis-2,3,4,5,6-pentafluorofen-1-ilo, dicitropentadienil-Ti-bis-2,3,4,5,6-tetrafluorofen-1-ilo, dicitropentadienil-Ti-bis-2,6-difluorofen-1-ilo, dicitropentadienil-Ti-bis-2,4-difluorofen-1-ilo y mezclas de los mismos; o
 (ii) un hexaarilbiimidazol que se selecciona del grupo constituido por 2,2'-bis-(o-clorofenil)-4-4'-5-5'-tetra-(p-fluorofenil)biimidazol, 2-2'-bis-(o-clorofenil)-4-4'-5,5'-tetra(o,p-diclorofenil)biimidazol, 2,2'-bis-(o-clorofenil)-4-4',5,5'-tetra(o,p-dibromofenil)biimidazol, y mezclas de los mismos;
 o
 55 (iii) una triazina sustituida con halometilo que se selecciona en el grupo que consiste en tris-triclorometil-s-triazina, bis-triclorometil-s-triazina, tris-trifluorometil-s-triazina, y sus mezclas.

- 5 7. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** dicho compuesto fotoacelerador se selecciona del grupo constituido por dietilditiocarbamato de cinc, etilfenilditiocarbamato de cinc, disulfuro de dibenzotiazilo, 2-mercaptobenzotiazol, benzotiazil-2-ciclohexil-sulfenamida, benzotiazil-2-sulfen-morfolida, disulfuro de dimetildifeniltiuram, disulfuro de tetrametiltiuram, 2-mercaptobenzimidazol, 2-mercapto-5-metilbenzimidazol, 2-mercaptobenzoxazol, 2-mercapto-4(3H)-quinazolinona, y mezclas de los mismos.
- 10 8. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** dicho compuesto onio se selecciona del grupo constituido por amonio, arsonio, bismutonio, bromonio, cloronio, diazonio, fluoronio, yodonio, oxonio, fosfonio, selenonio, estilonio, sulfonio, teluronio, y mezclas de los mismos.
- 15 9. La composición de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada porque** dicho compuesto onio se selecciona a partir del grupo constituido por cloruro de difenilyodonio, hexafluorofosfato de difenilyodonio, hexafluoroantimoniato de difenilyodonio, hexafluoroantimoniato de triarilsulfonio, hexafluorofosfato triarilsulfonio, hexafluoroantimoniato de [4-[(2-hidroxitetradecilo)oxi]fenil]fenilyodonio, y mezclas de los mismos.
- 20 10. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** dicho activador de adherencia es un silano o siloxano funcionalizado que se selecciona a partir del grupo constituido por 3-aminopropiltriatoxisilano, viniltriatoxisilano, N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, trietilclorosilano, metacriloxipropil-trimetoxisilano, metiltriatoxisilano, octiltriatoxisilano, trietilclorosilano, clorometiltrimetilsilano, y mezclas de los mismos.
- 25 11. Un material sensible a la radiación que comprende un sustrato de metal y dos capas (1) y (2) construidas sobre él en la secuencia establecida,
en la que la primera capa (1) comprende la composición de capa fotopolimerizable de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10:
y la segunda capa (2) comprende un polímero con ligera a ninguna permeabilidad al oxígeno.
- 30 12. El material sensible a la radiación de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el sustrato es una plancha de aluminio texturizado y anodizado.
- 35 13. Un proceso para preparar una imagen, **caracterizado porque** comprende:
(i) proporcionar un material sensible a la radiación de acuerdo con la reivindicación 11;
(ii) exponer en la imagen adecuada dicha area de formación de imágenes de dicho material sensible a la radiación a una fuente de energía que emite un rayo láser en la longitud de onda del color azul suficiente para insolubilizar al menos parcialmente la superficie irradiada y formar una imagen latente, iniciando la reacción fotoquímica;
(iii) calentar el material expuesto sensible a la radiación a una temperatura suficiente durante un tiempo suficiente para completar la reacción de reticulación química y formar una imagen completamente insolubilizada; y
(iv) retirar dicha segunda capa (2) con agua; y
(v) poner en contacto dicha primera capa (1) con un material revelador en el que las áreas no expuestas de dicha primera capa (1) se retiran de forma selectiva de dicho sustrato metálico.
- 40
45