

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 013**

51 Int. Cl.:
G03F 7/09

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05743030 .8**

96 Fecha de presentación: **27.04.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1749240**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.02.2007**

54 Título: **Precursor de plancha de impresión de fotopolímero**

30 Prioridad:
06.05.2004 EP 04101955
07.06.2004 US 577674 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.05.2012

73 Titular/es:
AGFA GRAPHICS N.V.
SEPTESTAAT 27
2640 MORTSEL, BE

72 Inventor/es:
GRIES, Willi-Kurt y
VAN DAMME, Marc

74 Agente/Representante:
Temño Ceniceros, Ignacio

ES 2 381 013 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

Precursor de plancha de impresión de fotopolímero.

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención hace referencia a un precursor de plancha de impresión de fotopolímero que comprende, por orden, un recubrimiento fotosensible y un recubrimiento protector sobre un soporte, en el que dicho recubrimiento fotosensible comprende una composición que es fotopolimerizable por absorción de luz y que
10 comprende un aglutinante, un compuesto polimerizable, un estabilizador de radicales, un sensibilizador y un fotoiniciador.

La invención también hace referencia a un método de fabricación de una plancha de impresión litográfica a partir de ella.

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En la impresión litográfica, lo que se denomina matriz de impresión —por ejemplo una plancha de impresión— se monta sobre un cilindro de la prensa de impresión. La matriz lleva una imagen litográfica sobre su superficie y permite obtener una copia impresa al aplicar tinta a dicha imagen y, posteriormente, transferir la tinta desde la matriz hasta un material receptor, que suele ser papel. En la impresión litográfica convencional, denominada "en húmedo", la tinta y una solución de mojado acuosa (también denominada líquido humectante) se suministran a la imagen litográfica, que consiste en áreas oleófilas (o hidrófobas, es decir, que aceptan la tinta y repelen el agua) y en áreas hidrófilas (u oleófilas, es decir, que aceptan el agua y repelen la tinta). En la denominada impresión "driográfica", la imagen litográfica consiste en áreas que aceptan la tinta y áreas que no absorben la tinta (que repelen la tinta) y durante la impresión driográfica solo se suministra tinta a la matriz.

Las matrices de impresión se obtienen generalmente mediante el método denominado ordenador a película (CtF), en el que se efectúan digitalmente diversas etapas de preimpresión, como la selección del estilo de fuente, el escaneado, la separación de colores, el tramado, el reventado, la composición y la imposición, y cada selección de color se transfiere a la película de artes gráficas utilizando una filmadora de exposición. Tras el procesado, la película puede utilizarse como una máscara para la exposición de un material formador de imagen denominado precursor de plancha y, después del procesado de la plancha, se obtiene una plancha de impresión que puede utilizarse como matriz. Desde aproximadamente 1995, el método denominado "ordenador a plancha" (CtP) ha adquirido una gran popularidad. Este método, también denominado "directo a plancha", evita la creación de la película al transferir directamente el documento digital a un precursor de plancha de impresión por medio de lo que se denomina una filmadora de planchas. Un precursor de plancha de impresión para CtP suele denominarse plancha digital.

Las planchas digitales pueden dividirse, en líneas generales, en tres categorías: (i) planchas de plata, que funcionan de acuerdo con el mecanismo de transferencia de difusión de sal de plata; (ii) planchas de fotopolímero, que contienen una composición fotopolimerizable que se endurece tras la exposición a la luz; y (iii) planchas térmicas, en las cuales el mecanismo de filmación se desencadena por calor o por conversión de luz en calor. Las planchas térmicas se sensibilizan principalmente para láseres infrarrojos que emiten a 830 nm o 1.064 nm. Las planchas de fotopolímero normales se sensibilizan para la luz visible, principalmente para exponerse mediante un láser Ar (488 nm) o un láser FD-YAG (532 nm). La disponibilidad a gran escala y el bajo coste de los diodos de láser violeta y azul desarrollados en su origen para el almacenamiento de datos en DVD, ha posibilitado la fabricación de filmadoras de plancha que operan a una longitud de onda más corta. Más concretamente, se han fabricado láseres semiconductores que emiten en longitudes de onda de entre 350 nm y 450 nm utilizando un material InGaN.

En la reacción de endurecimiento de la composición fotopolimerizable de las planchas de fotopolímero hay implicados radicales, y se sabe que dicha reacción de endurecimiento se ve afectada negativamente por el oxígeno. Para reducir este problema puede aplicarse un recubrimiento fotosensible con un recubrimiento protector, también denominado capa de barrera de oxígeno, capa protectora o capa superior.

De acuerdo con el documento DE 26 29 883 A1, la capa de barrera de oxígeno de una plancha de impresión litográfica presensibilizada debería contener un alcohol polivinílico, en el que al menos el 2% de los grupos hidroxilo de dicho alcohol polivinílico se encuentren esterificados mediante un ácido dicarboxílico para proporcionar una capa de barrera de oxígeno que pueda disolverse en el mismo disolvente utilizado para el revelador y que no tenga un efecto negativo sobre el proceso de formación de imagen. Los precursores de plancha de impresión conocidos a través del documento DE 26 29 883 poseen una sensibilidad baja que se describe en la página 17 y de la cual se desprende que una exposición baja (que se corresponde con una sensibilidad alta) son tres segundos cuando se utilizan cuatro lámparas de vapor de mercurio a alta presión de 150 vatios cada una.

El documento EP 1 148 387 A1 describe planchas de impresión fotográficas que comprenden una capa

fotosensible y una capa protectora que presentan un pico máximo de sensibilidad espectral con un intervalo de longitud de onda de entre 390 nm y 430 nm, y en las que la exposición mínima de la plancha de impresión litográfica fotosensible para una formación de imagen a una longitud de onda de 410 nm es de 100 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ como máximo. Dicha capa protectora se aplica sobre la capa fotosensible a modo de capa protectora de oxígeno y, según el documento EP 1 148 387 A1, los ejemplos preferidos de capas protectoras contienen polímeros solubles en agua tales como alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, óxido de polietileno y celulosa, aunque se prefiere particularmente una mezcla de alcohol polivinílico y polivinilpirrolidona.

Según el documento EP 1 280 006 A2, se aplica una capa protectora sobre la capa de composición fotopolimerizable, en la que dicha capa protectora inhibe la penetración de un compuesto de bajo peso molecular como oxígeno y puede contener polímeros solubles en agua que poseen una cristalinidad relativamente alta. Se utiliza preferiblemente como componente básico alcohol polivinílico con un grado de saponificación de entre el 71% y el 100%, el cual puede sustituirse parcialmente por un éster, éter o acetal, y la composición fotopolimerizable comprende un sistema iniciador de fotopolimerización que consiste en un tinte sensibilizante específico y un compuesto de titanoceno.

Para mejorar el comportamiento de las composiciones de fotopolimerización antes de la exposición, es decir, para reducir una polimerización no deseada durante la preparación y el almacenamiento de composiciones fotopolimerizables, los documentos EP 0 924 570 A1, EP 1 035 435 A2, EP 1 070 990 A1 y EP 1 081 552 A1 recomiendan la adición de inhibidores de termopolimerización a las composiciones fotosensibles.

El documento EP 0 738 929 describe un material sensible fotopolimerizable que comprende un soporte; una capa sensible fotopolimerizable que comprende un compuesto fotopolimerizable de adición, un iniciador fotopolimerizable y un aglutinante como soporte; y una capa protectora sobre el mismo que comprende una mezcla de (a) alcohol polivinílico y/o un derivado de alcohol polivinílico (PVA) y (b) una polivinilpirrolidona (PVP), donde la proporción del componente (a) en la cantidad total de componentes (a) y (b) es de entre el 25% y el 75% en peso.

El documento EP 1 288 722 describe un precursor de plancha de impresión en el que la capa fotopolimerizable comprende un iniciador de tipo titanoceno.

Tras la filmación (exposición) del precursor de plancha de impresión de fotopolímero, la plancha se calienta durante un breve periodo de tiempo a altas temperaturas antes de eliminar por lavado la capa superior y revelar la capa fotosensible. Esta etapa de calentamiento se denominará en lo sucesivo etapa de precalentamiento. Durante la etapa de precalentamiento suelen utilizarse temperaturas de entre 90 $^{\circ}\text{C}$ y 150 $^{\circ}\text{C}$ medidas en la parte posterior de la plancha durante un breve periodo de tiempo que normalmente oscila entre 10 segundos y 1 minuto. Puesto que las condiciones de la etapa de precalentamiento varían en función de los diferentes tipos de procesadoras e incluso con la misma procesadora, la plancha de impresión debería mostrar resultados consistentes independientemente de las condiciones de precalentamiento, y en particular de la temperatura. El intervalo de condiciones de precalentamiento en el que una plancha de impresión muestra resultados consistentes se conoce como la latitud de precalentamiento de dicha plancha.

Especialmente al utilizar altas temperaturas de precalentamiento, se producen con frecuencia defectos denominados "asteroides" en las áreas no filmadas de planchas de impresión conocidas. Dichos asteroides presentan una forma irregular y un diámetro medio de entre aproximadamente 1 μm y 50 μm . Puesto que dichos asteroides adsorben tinta y son, por ende, impresores aun encontrándose en un área no expuesta, deterioran la calidad de la impresión resultante e impiden la obtención de resultados de alta calidad. La temperatura de precalentamiento máxima que puede utilizarse para un determinado precursor de plancha de impresión sin que se produzcan defectos de asteroides se denomina $T_{\text{máx}}$ (sin "asteroides").

Los precursores de plancha de impresión de fotopolímero conforme a la técnica anterior resultan insatisfactorios, ya que muestran una $T_{\text{máx}}$ (sin "asteroides") inapropiada, especialmente cuando se proporciona una velocidad (sensibilidad) suficiente para posibilitar un tiempo de exposición corto con los diodos láser azules y violetas de bajo coste y baja potencia disponibles en el mercado.

RESUMEN DE LA INVENCION

Un objeto de la presente invención es proporcionar un precursor de plancha de impresión de fotopolímero de alta sensibilidad que posea una $T_{\text{máx}}$ (sin "asteroides") elevada y, por tanto, sea adecuado para todos los tipos conocidos de procesadoras y procesos utilizados para fabricar una plancha de impresión. Dicho objeto se realiza de la forma descrita en la reivindicación 1. El precursor de plancha de impresión de la presente invención es un precursor de plancha de impresión flexográfica o litográfica, prefiriéndose particularmente ésta última. Otro aspecto de la presente invención es un método para fabricar una plancha de impresión litográfica en la que dicho precursor de plancha de impresión se expone con un láser que emite a una longitud de onda en el intervalo de entre 300 nm y 450 nm. Los precursores de plancha de impresión de fotopolímero preferidos conforme a la presente invención pueden exponerse con una densidad energética, medida en la superficie de la plancha, de

100 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ o inferior. Las realizaciones preferidas del precursor de plancha de impresión y del método de fabricación de una plancha de impresión litográfica y de su utilización conforme a la presente invención se describen en las reivindicaciones dependientes.

5 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención hace referencia a un precursor de plancha de impresión de fotopolímero que comprende, por orden, un recubrimiento fotosensible y un recubrimiento protector sobre un soporte en el que dicho recubrimiento fotosensible comprende una composición que es fotopolimerizable por absorción de luz y que comprende un aglutinante, un compuesto polimerizable, un estabilizador de radicales, un sensibilizador y un fotoiniciador, y que se caracteriza por el hecho de que el fotoiniciador es un compuesto de hexaarilbisimidazol y de que la capa protectora posee un peso del recubrimiento seco de entre 0,5 g/m^2 y menos de 2,0 g/m^2 , preferiblemente de entre 0,50 g/m^2 y 1,90 g/m^2 , y contiene al menos un tipo de alcohol polivinílico con un grado de saponificación inferior al 93% en moles, y una polivinilpirrolidona en una proporción de entre 0 y 10 partes por peso del alcohol polivinílico.

Al ajustar el peso del recubrimiento seco de la capa protectora de un precursor de plancha de impresión de fotopolímero a una cantidad inferior a 2,0 g/m^2 , puede obtenerse una $T_{\text{máx}}$ (sin "asteroides") sustancialmente superior si la composición fotopolimerizable cubierta por dicha capa protectora comprende un estabilizador de radicales.

Según la presente invención, dicho fotoiniciador es un compuesto de hexaarilbisimidazol. La utilización de dicho fotoiniciador da lugar a una $T_{\text{máx}}$ (sin "asteroides") superior y a una sensibilidad más alta en comparación con los precursores de plancha de impresión conocidos.

Según la presente invención, el grado de saponificación del alcohol polivinílico es inferior al 93% en moles, y se utiliza una polivinilpirrolidona en una proporción de entre 0 y 10 partes por peso del alcohol polivinílico. En una realización preferida, se utiliza una mezcla de al menos dos tipos de alcohol polivinílico que presentan un grado medio de saponificación total de todos los alcoholes polivinílicos que se utilizan en el recubrimiento protector inferior al 93% en moles, y se utiliza una polivinilpirrolidona en una proporción de entre 0 y 10 partes por peso de los alcoholes polivinílicos. Gracias a esta técnica, se obtiene un precursor de plancha de impresión que posee una $T_{\text{máx}}$ (sin "asteroides") superior, y cuya ganancia de punto depende en menor medida de la temperatura de precalentamiento.

El estabilizador de radicales utilizado en la presente invención puede seleccionarse de entre los estabilizadores de radicales conocidos. Los compuestos que resultan útiles como estabilizadores de radicales de la presente invención también se conocen por ser antioxidantes o secuestradores de radicales que se emplean como aditivos, como por ejemplo polímeros. Preferiblemente, el estabilizador de radicales utilizado en la presente invención es un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en fenoles, fosfitos orgánicos, fosfonitos orgánicos, aminas, hidroxilaminas, lactonas, hidroquinonas, compuestos de azufre divalente —como tioéteres y tioésteres—, y agentes complejantes de metales, en el que los fenoles comprenden compuestos de mono-, di- y trihidroxifenilo y, en particular, el estabilizador de radicales utilizado en la presente invención es un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en fenoles impedidos, hidroquinonas O-alquiladas, fosfitos orgánicos, fosfonitos orgánicos, aminas aromáticas, aminas impedidas, dialquilhidroxilaminas, benzofuranonas y dialquil tioldipropionatos. Los miembros de dichos grupos también se denominarán en lo sucesivo clases.

Los fenoles impedidos que se prefieren particularmente para la presente invención se sustituyen mediante al menos un grupo butilo terciario adyacente al grupo hidroxifenólico. Pueden obtenerse ventajas adicionales con compuestos fenólicos que contienen grupos alquilo o alquileo de cadena larga, en particular aquellos que poseen entre 6 y 25 átomos de carbono, si bien se prefieren entre 9 y 22 átomos de carbono. Aunque los compuestos fenólicos pueden comprender uno, dos, tres o más anillos de fenol (compuestos mono-, di-, tri- o polifenólicos), se prefieren entre uno y seis anillos de fenol. También se utilizan tocoferoles (consúltese, por ejemplo el estabilizador [ST-20] en las siguientes páginas) como estabilizadores de radicales útiles conforme a la presente invención.

Los fosfitos y fosfonitos orgánicos de la presente invención son, preferiblemente, ésteres de fenoles impedidos conforme a la descripción anterior, y/o ésteres de grupos alcoxi de cadena larga en los que "cadena larga" posee el mismo significado que en la descripción anterior.

Las aminas aromáticas utilizadas como estabilizadores conforme a la presente invención son, preferiblemente, p-fenilendiaminas N,N-disustituidas, difenilaminas sustituidas o dihidroquinolinas sustituidas, en las que se prefieren opcionalmente como sustituyentes grupos fenilo y/o grupos alquilo.

Las aminas impedidas, conocidas como fotoestabilizadores, también son estabilizadores de radicales útiles de la presente invención. Las aminas impedidas preferidas son 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (consúltese, por ejemplo, [ST-28] en las siguientes páginas).

Un estabilizador de radicales de la presente invención puede pertenecer a una sola de las clases enumeradas anteriormente o también a dos, tres o varias de las mismas. Por ejemplo, el estabilizador de la fórmula (ST-13) (consúltense las páginas siguientes) pertenece a las clases de fenoles impedidos y tioéteres.

5 Algunos estabilizadores de radicales, cuando se incorporan a la composición fotopolimerizable de la presente invención, mejoran la $T_{m\acute{a}x}$ (sin "asteroides") incluso si la capa protectora posee un peso del recubrimiento seco de $2,0 \text{ g/m}^2$ o superior, en particular de hasta $5,0 \text{ g/m}^2$. Dichos estabilizadores se denominarán en lo sucesivo estabilizadores eficientes particulares. No obstante, incluso cuando se utilizan dichos estabilizadores eficientes particulares, la $T_{m\acute{a}x}$ (sin "asteroides") mejora sustancialmente si la capa protectora cuenta con un peso del recubrimiento seco de entre $0,5 \text{ g/m}^2$ y menos de $2,0 \text{ g/m}^2$.

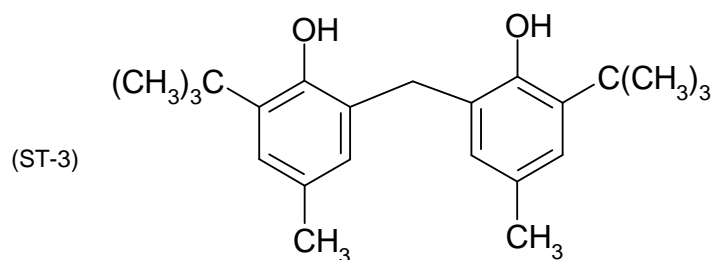
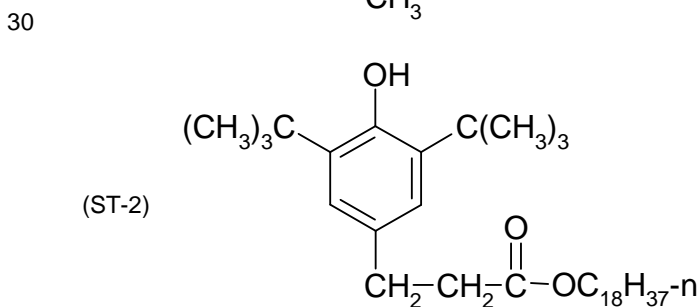
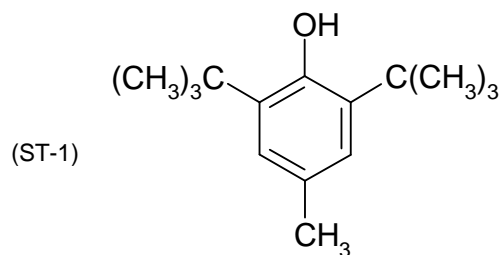
10 En una realización particularmente preferida de la presente invención, el estabilizador de radicales se selecciona de entre el grupo de estabilizadores eficientes particulares, el cual consiste en compuestos fenólicos con más de dos grupos fenólicos, fosfitos orgánicos, fosfonitos orgánicos y aminas impedidas.

15 En una realización más preferida de la presente invención, el grupo de estabilizadores eficientes particulares consiste en trifenoles y tetrafenoles impedidos, ésteres de fenol impedido de fosfitos orgánicos y ésteres de fenol impedido de fosfonitos orgánicos.

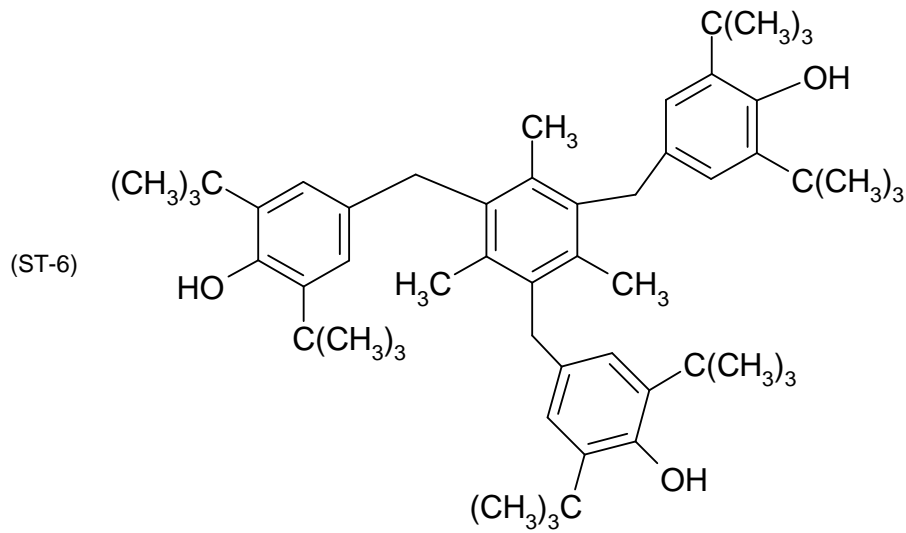
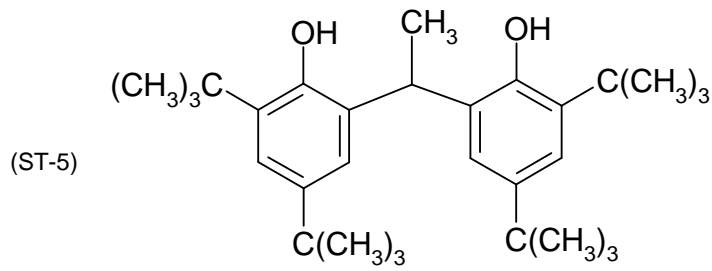
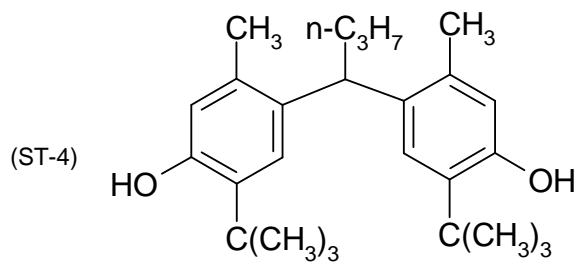
20 El recubrimiento fotosensible de la presente invención puede comprender uno, dos, tres o más estabilizadores de radicales diferentes. En aquellos casos en los que contiene más de un estabilizador de radicales, dichos compuestos pueden pertenecer a la misma o a diferentes clases.

25 En las siguientes páginas se proporcionan ejemplos preferidos de estabilizadores de radicales conforme a la presente invención.

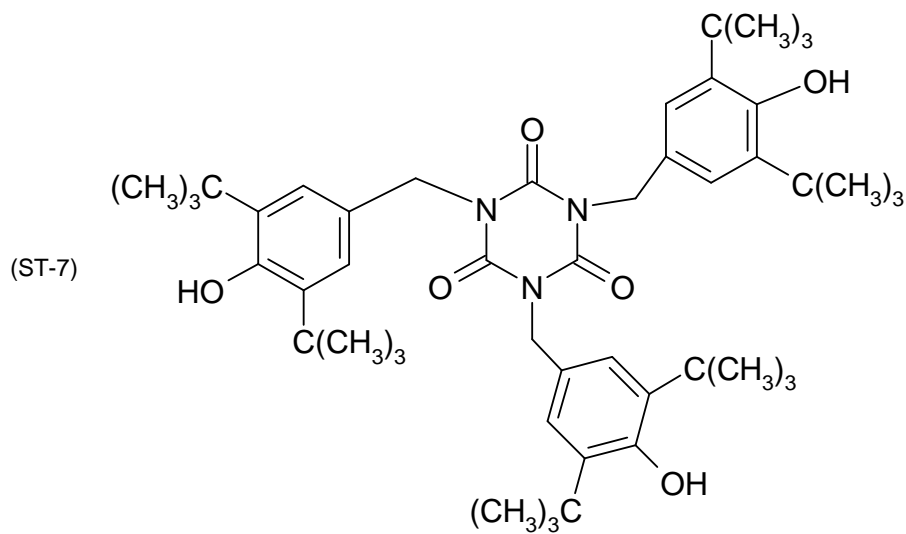
l) Fenoles impedidos :

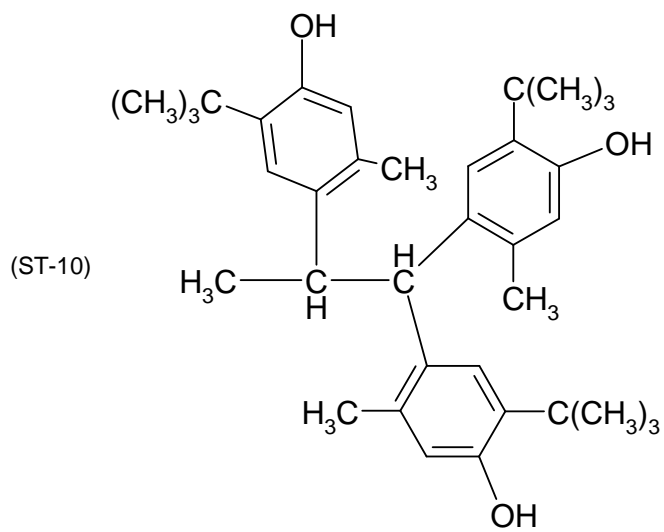
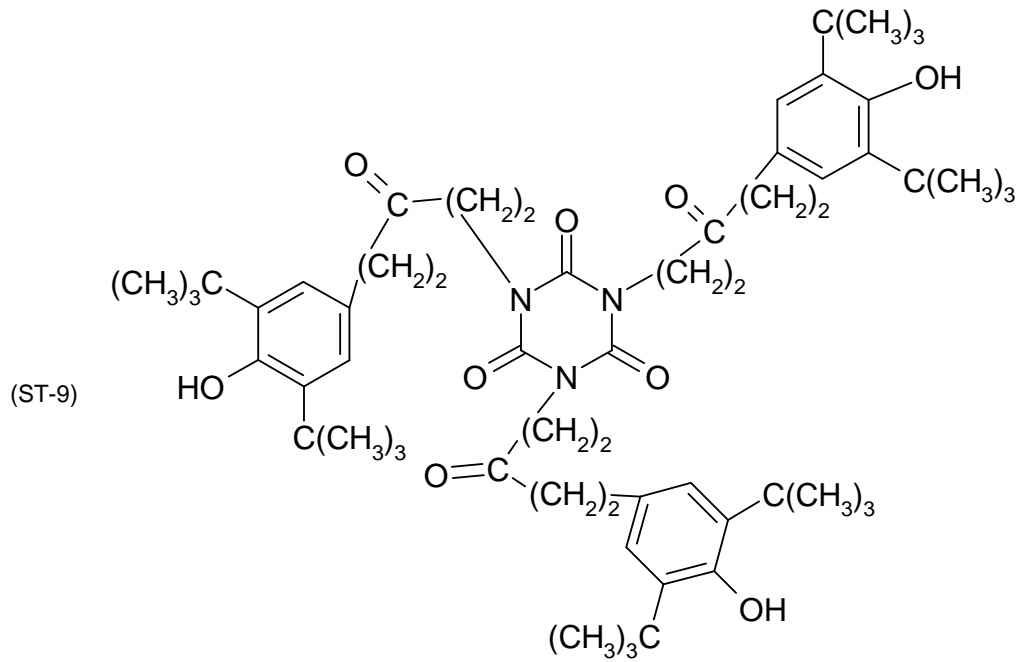
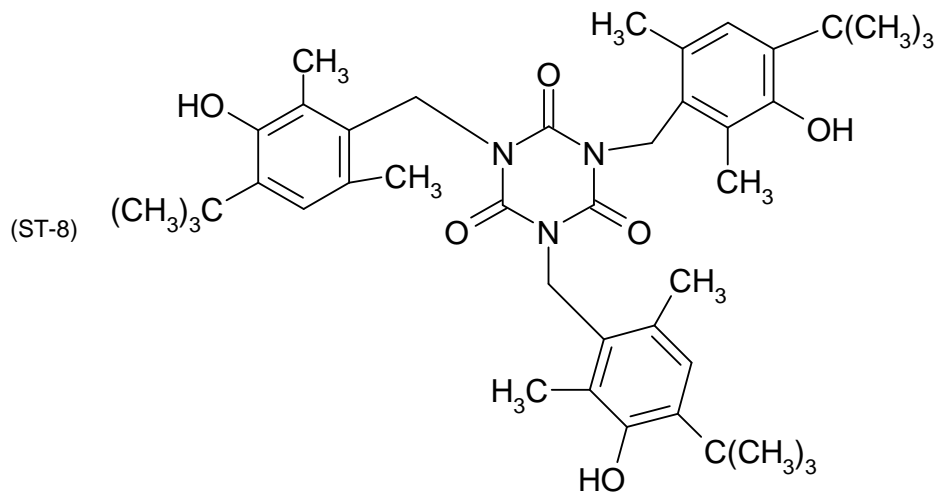


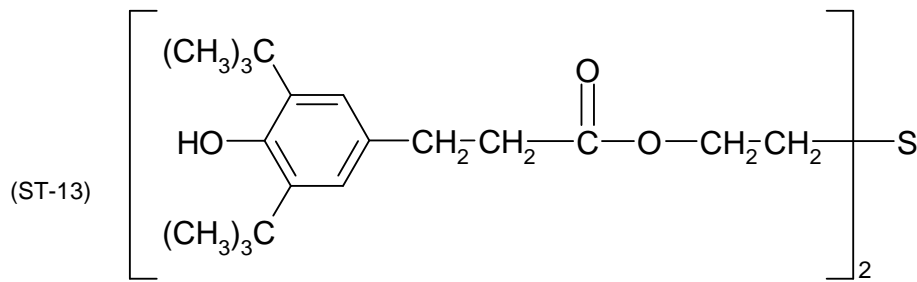
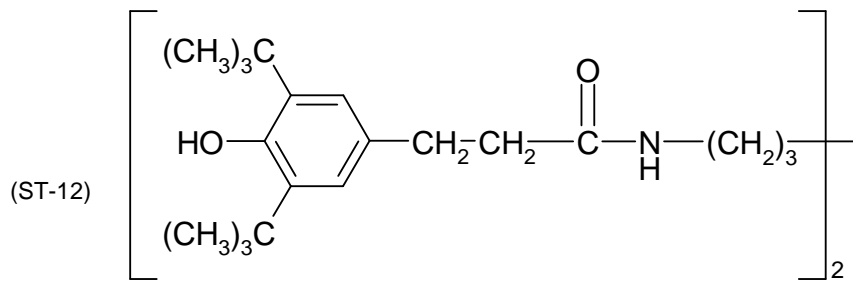
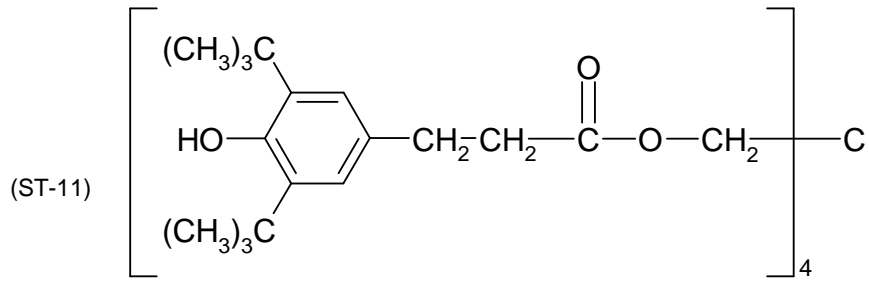
35



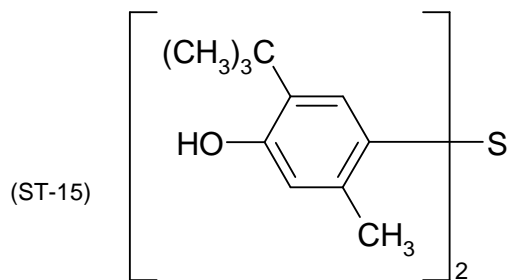
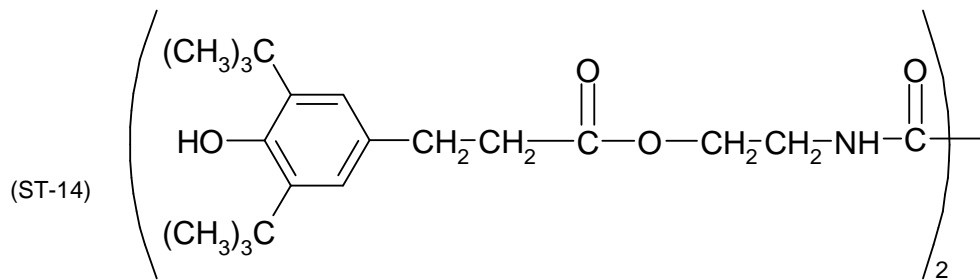
5



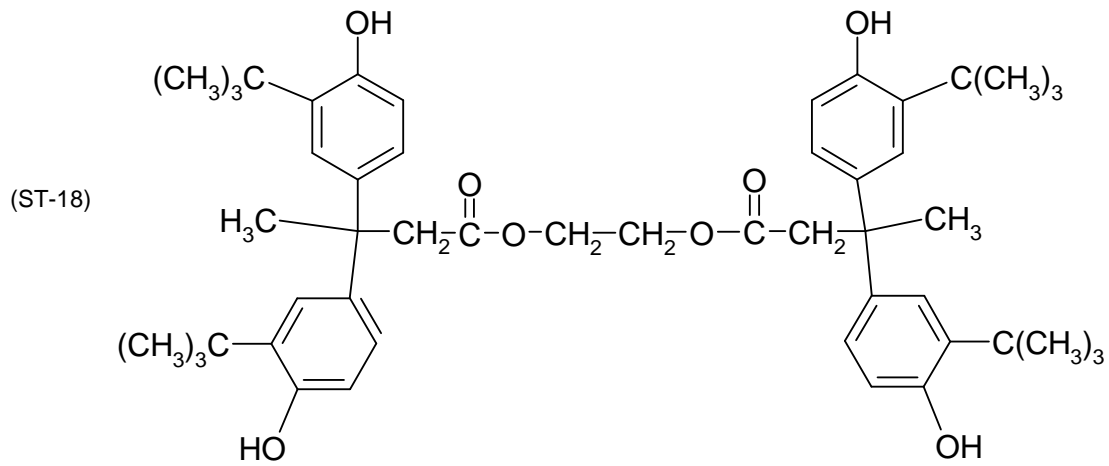
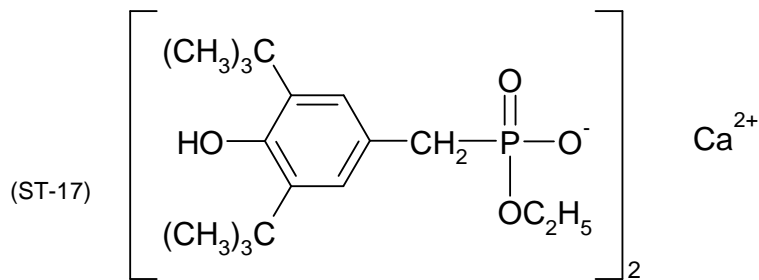
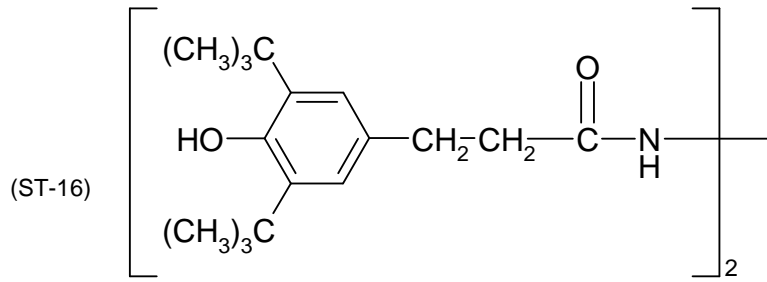




5

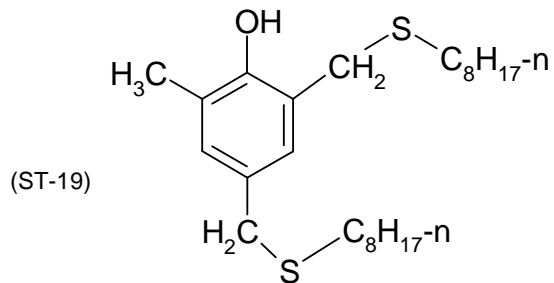


10

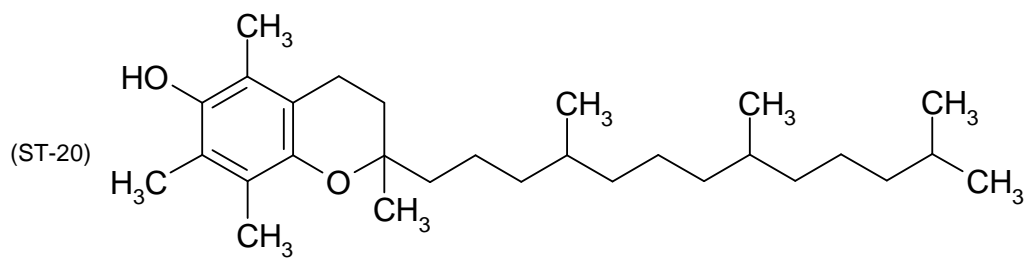


5

II) Fenoles:

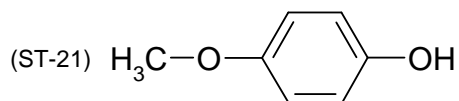


10



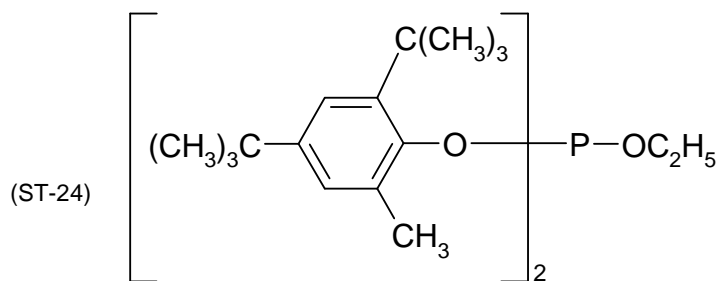
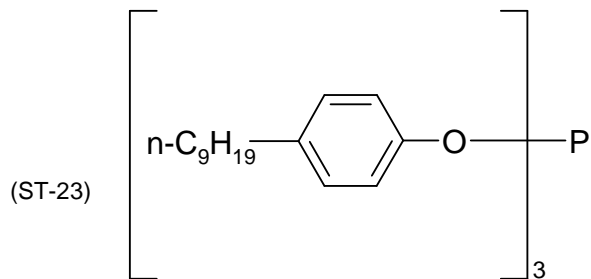
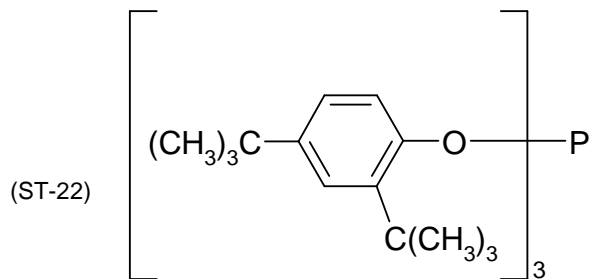
III) Hidroquinonas O-alkiladas:

5

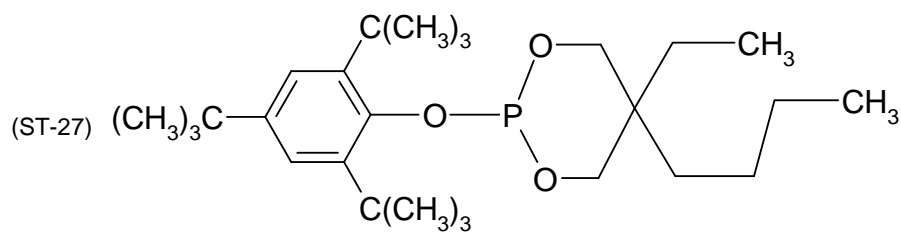
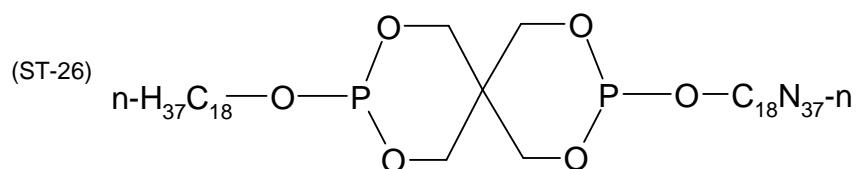
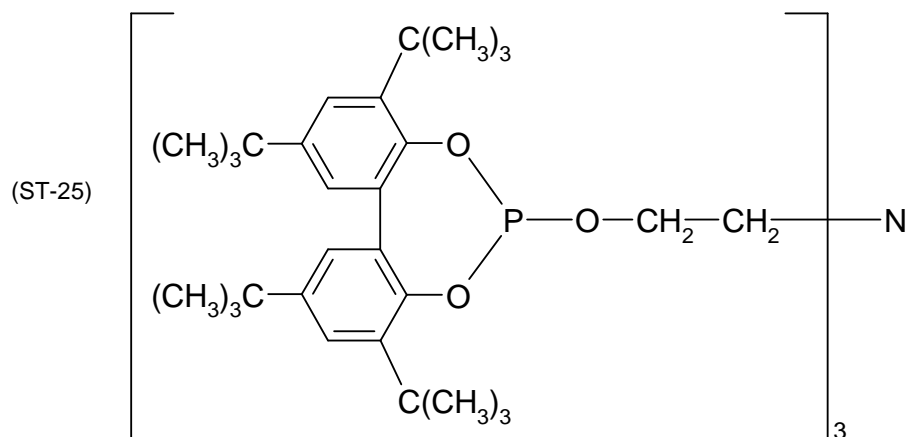


IV) Fosfitos orgánicos:

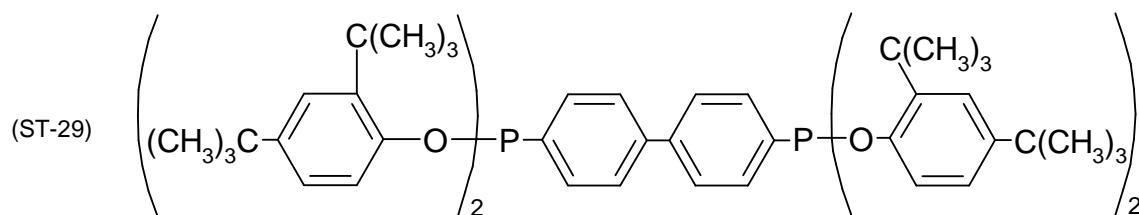
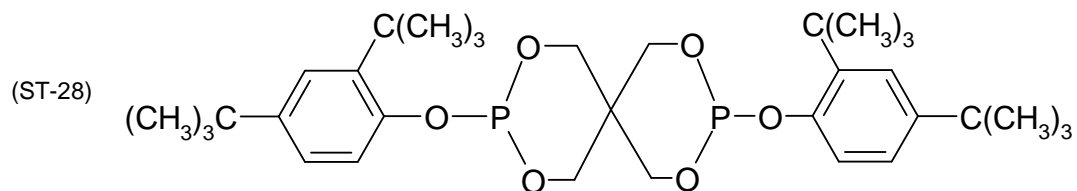
10



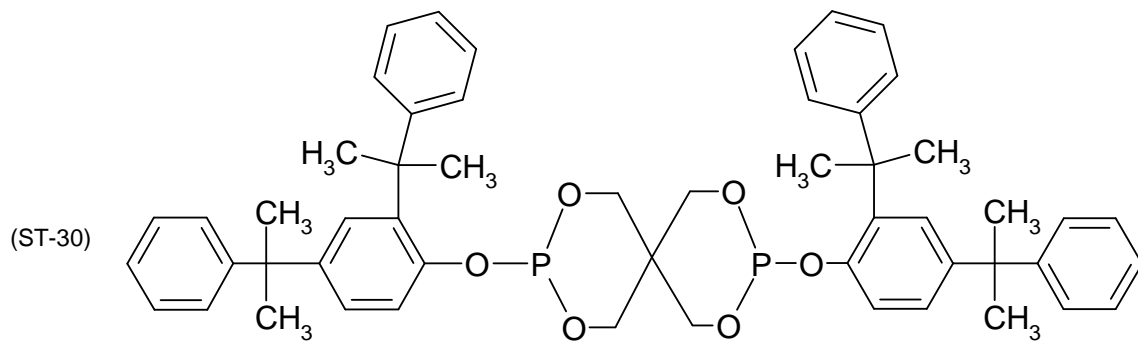
15



5

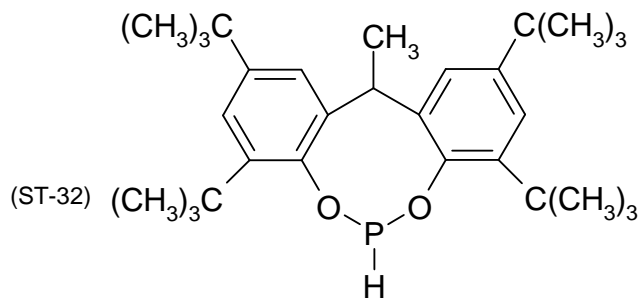
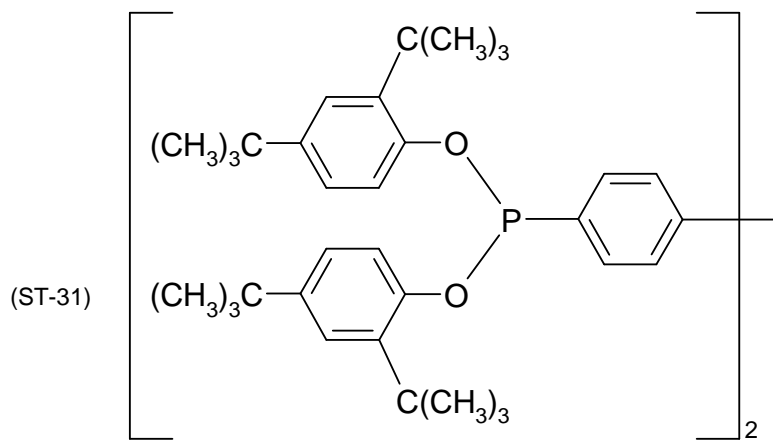


10



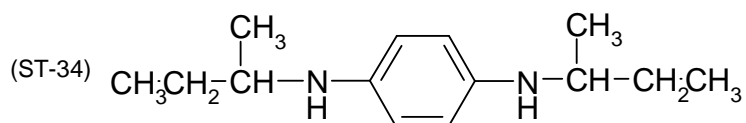
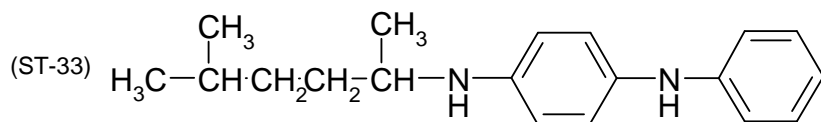
V) Fosfonitos orgánicos:

5

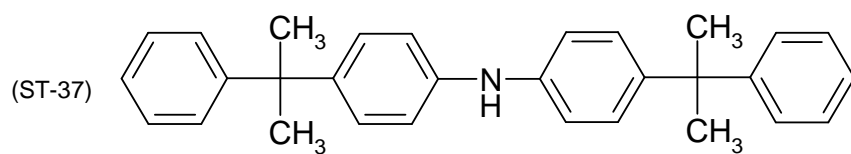
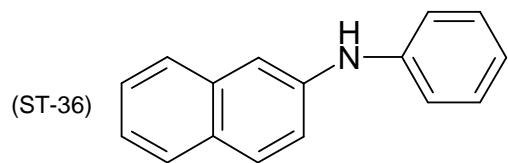
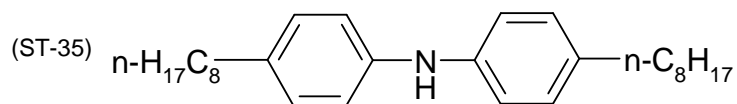


10

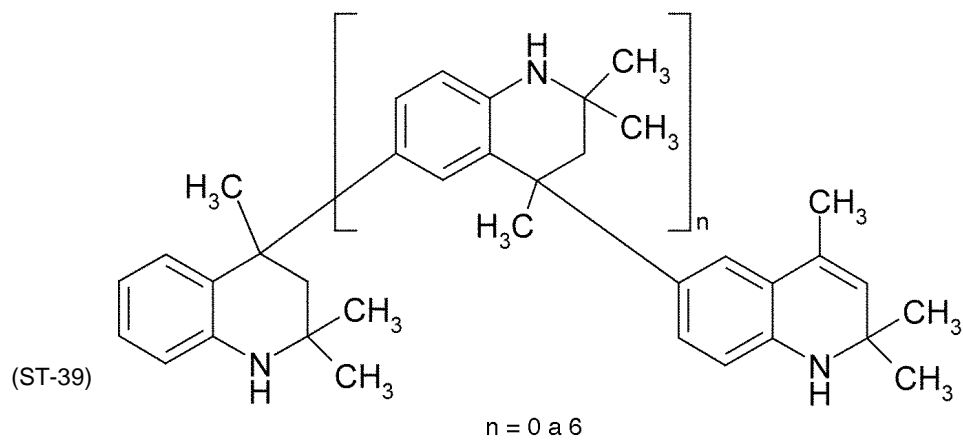
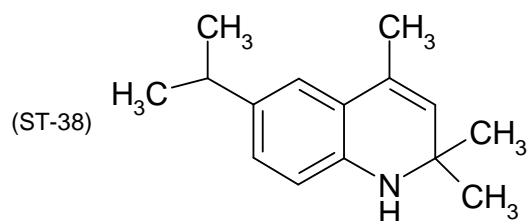
VI) Aminas aromáticas:



15

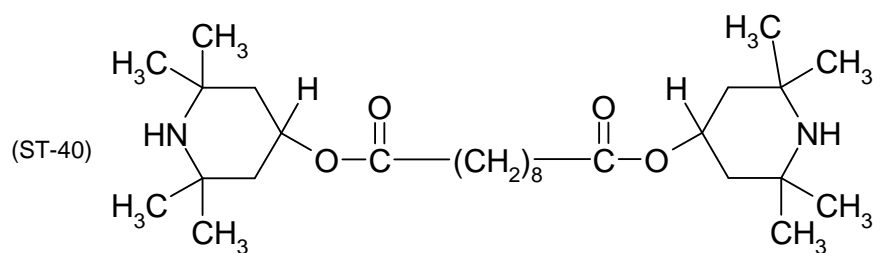


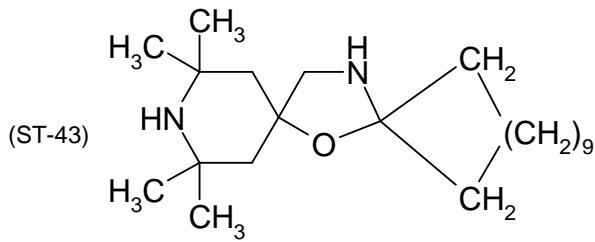
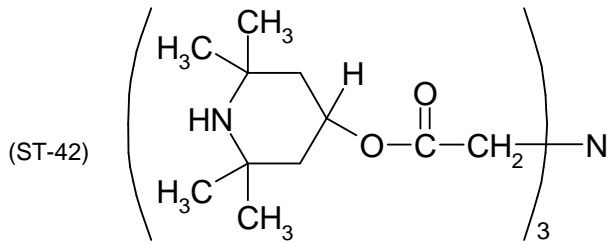
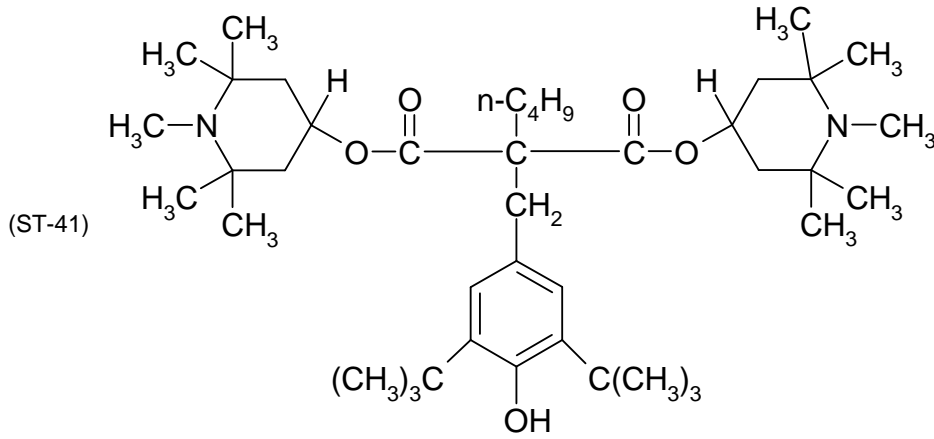
5



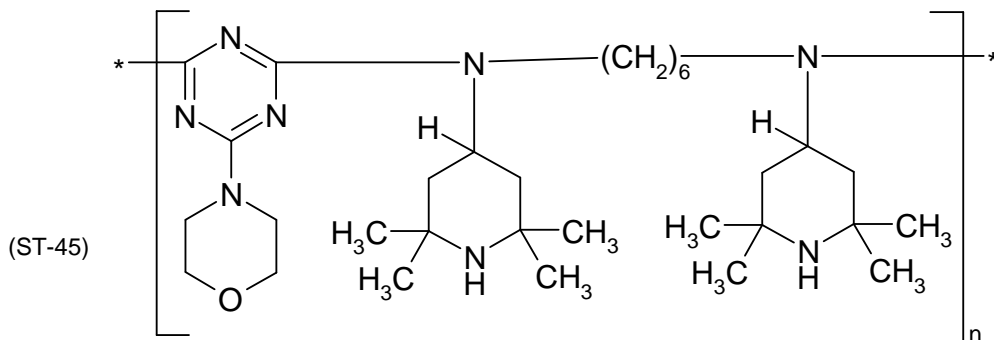
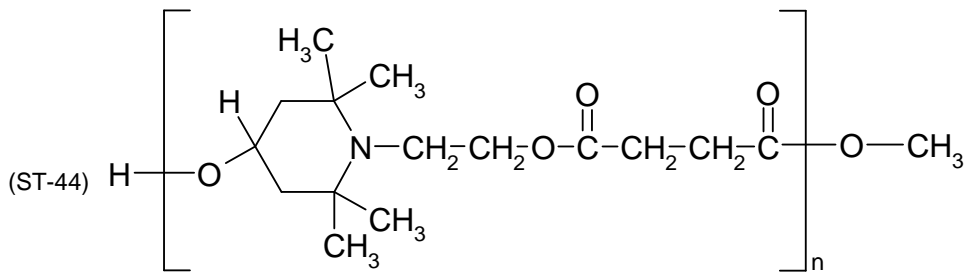
10

VII) Aminas impedidas :

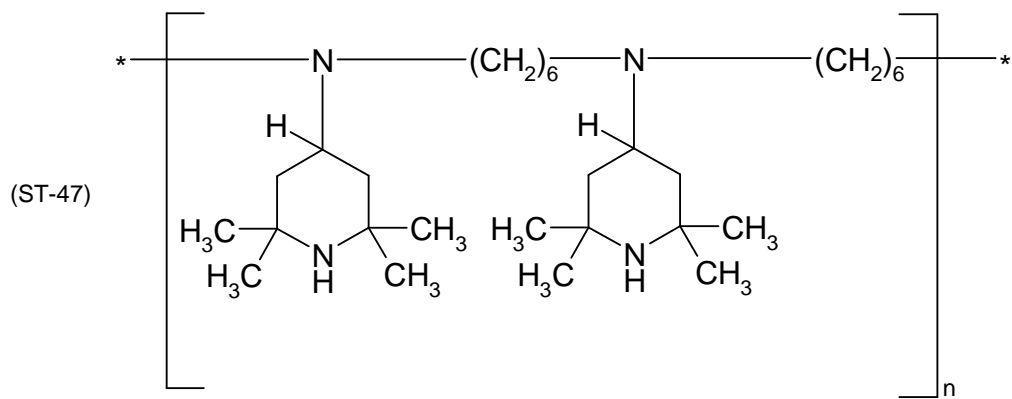
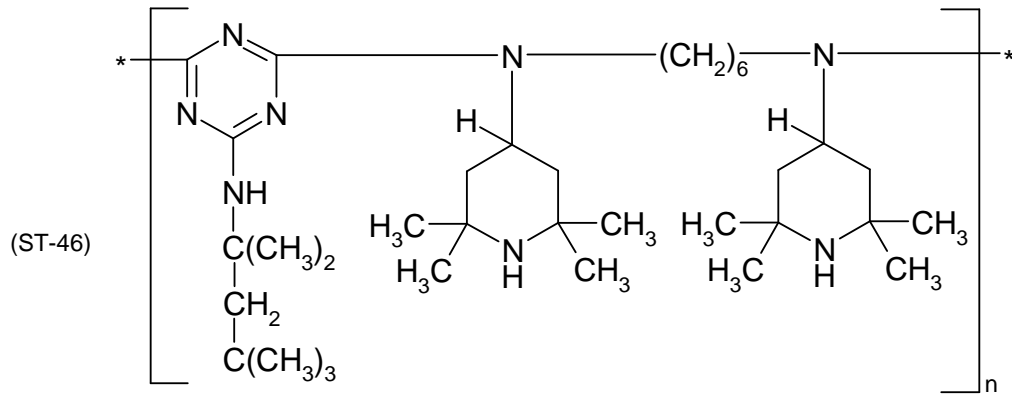




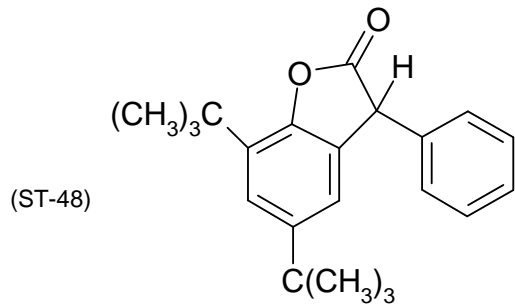
5



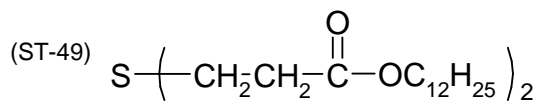
10



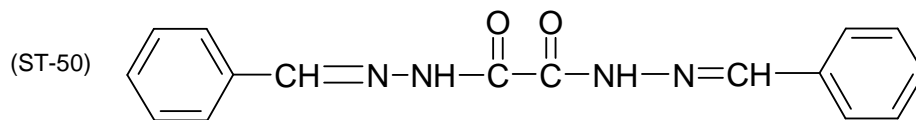
5 VIII) Benzofuranonas (lactonas):

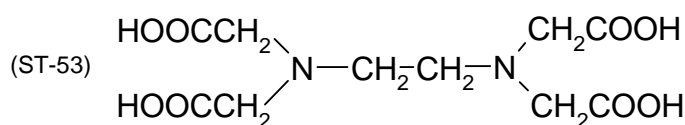
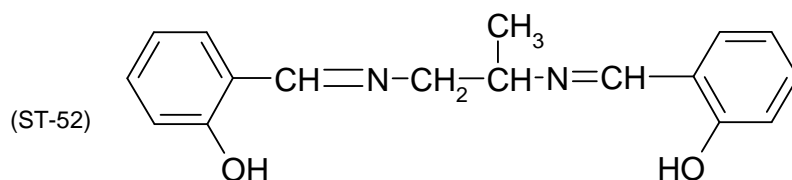
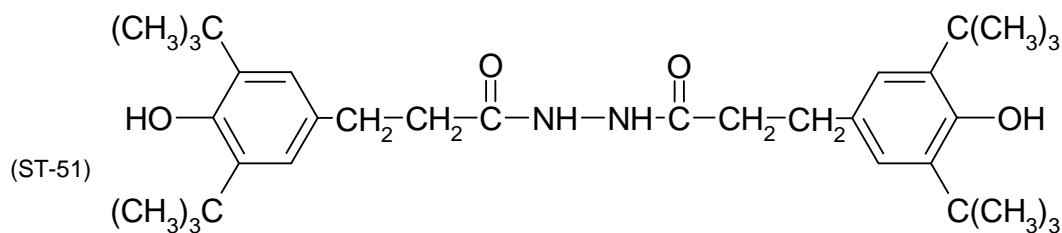


10 IX) Dialquil iodopropionatos:



15 X) Agentes complejantes de metales





5

Ejemplos adicionales de estabilizadores de radicales conforme a la presente invención son hidroxianisol butilado, 3-terc-butil-4-metilfenol, n-propil galato (propil éster de ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico), pirogalol (1,2,3-trihidroxibenceno), t-butil-catecol, (t-butil brencatequina), benzoquinona, ácido cítrico, N-nitrosifenilhidroxilamina, y sales de los mismos.

10

Los estabilizadores de radicales conforme a la presente invención se incorporan, preferiblemente, a la composición fotopolimerizable en una proporción de entre el 0,01% y el 5% en peso, en particular entre el 0,015% y el 3% en peso, con respecto al peso total de los compuestos no volátiles de la composición fotopolimerizable.

15

Un tinte sensibilizante (sensibilizador) utilizado preferiblemente en la presente invención, que se incorpora a la composición fotopolimerizable, presenta una longitud de onda de absorción que varía entre 300 nm y 450 nm, preferiblemente entre 350 nm y 430 nm, y particularmente preferiblemente entre 360 nm y 420 nm, y hace que la plancha de impresión de fotopolímero se vuelva sensible a la luz dentro de dichos intervalos de longitud de onda.

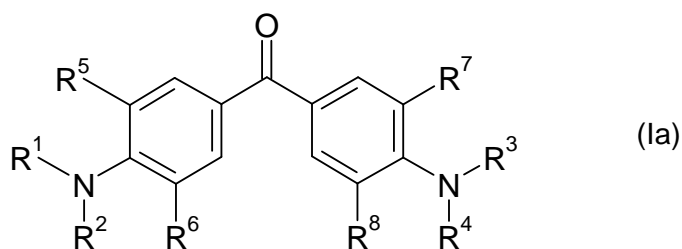
20

En una realización preferida de la presente invención, se utiliza un sensibilizador que presenta una solubilidad en metil etil cetona de al menos 15 g/kg, preferiblemente de entre 15 g/kg y 250 g/kg, medida a 20 °C. La utilización de dichos sensibilizadores altamente solubles da lugar a una $T_{máx}$ (sin "asteroides") superior y a un material con menos defectos de cráter. Los defectos denominados cráteres son áreas con unas dimensiones laterales de entre 50 μm y 500 μm sobre la plancha de impresión revelada que no absorben tinta y que, por tanto, dan lugar a áreas expuestas que no imprimen. Este efecto desfavorable es particularmente visible si el precursor de plancha de impresión se almacena antes de su exposición y revelado.

25

30

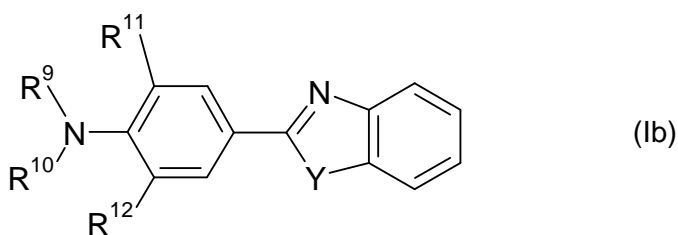
En la composición de la presente invención pueden utilizarse los tintes sensibilizantes conocidos. Entre las clases adecuadas se incluyen compuestos de dialquilaminobenceno como (Ia) y (Ib)



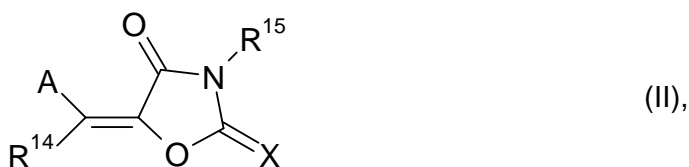
35

en el que cada uno de los elementos de R^1 a R^4 , los cuales son independientes entre sí, es un grupo alquilo que posee entre uno y seis átomos de carbono (grupo alquilo C_{1-6}), y en el que cada uno de los elementos de R^5 a R^8 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-6} , siempre que R^1 y R^2 , R^3 y R^4 , R^1 y R^5 , R^2 y R^6 , R^3 y R^7 o R^4 y R^8 , puedan enlazarse entre sí para formar un anillo;

40



5 en el que cada uno de los elementos R^9 y R^{10} , los cuales son independientes entre sí, es un grupo alquilo C_{1-6} ; cada uno de los elementos R^{11} y R^{12} , los cuales son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-6} ; Y es un átomo de azufre, un átomo de oxígeno, dialquilmetileno o $-N(R^{13})-$; y R^{13} es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-6} , siempre que R^9 y R^{10} , R^9 y R^{11} o R^{10} y R^{12} , puedan enlazarse entre sí para formar un anillo, tal y como se describe en el documento EP 1 148 387 A1; los compuestos de la fórmula (II)



10 en el que A representa un anillo aromático o un anillo heterocíclico opcionalmente sustituidos; X representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o $-N(R^{16})-$; R^{14} , R^{15} y R^{16} representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo atómico no metálico monovalente; y A y R^{14} , o R^{15} y R^{16} , pueden enlazarse entre sí para formar un anillo alifático o aromático, tal y como se describe en el documento EP 1 280 006 A2; los compuestos 1,3-dihidro-1-oxo-2H-indeno descritos en el documento EP 1 035 435 A2; los tintes sensibilizantes descritos en los documentos EP 1 048 982 A1, EP 985 683 A1, EP 1 070 990 A1 y EP 1 091 247 A2; y/o un agente

15 brillantador óptico.

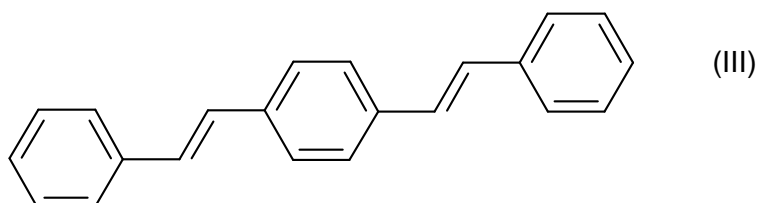
20 Para obtener una sensibilidad muy elevada es preferible utilizar un agente brillantador óptico como sensibilizador. Un brillantador óptico normal, también denominado "agente blanqueador fluorescente", es un compuesto orgánico entre incoloro y ligeramente coloreado capaz de absorber la luz que presenta una longitud de onda en el intervalo de entre 300 nm y 450 nm y capaz de emitir la energía absorbida en forma de luz fluorescente con una longitud de onda en el intervalo de entre 400 nm y 500 nm. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, sexta edición, versión electrónica, Wiley-VCH 1998 se ofrece una descripción del principio físico y de la química de los brillantadores ópticos. En términos generales, el brillantador óptico adecuado

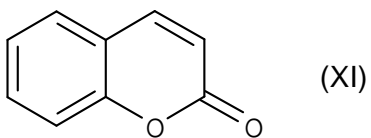
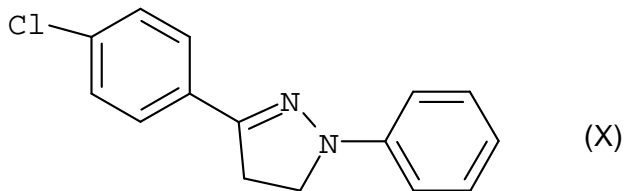
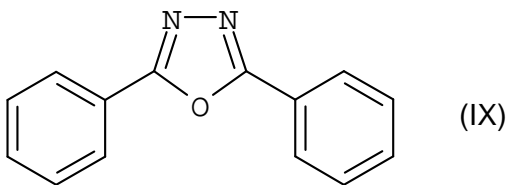
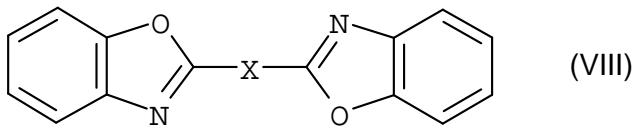
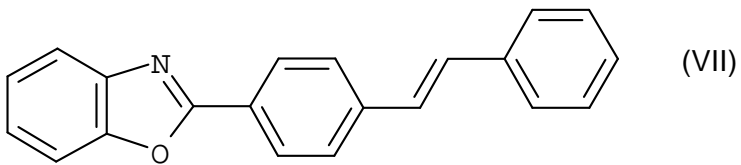
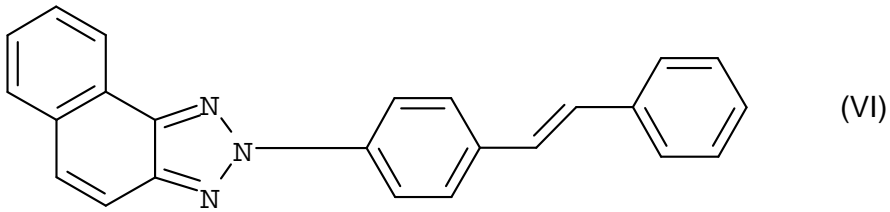
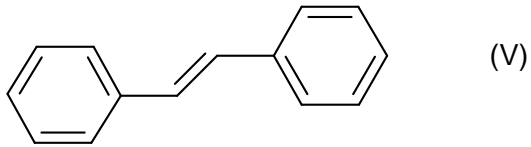
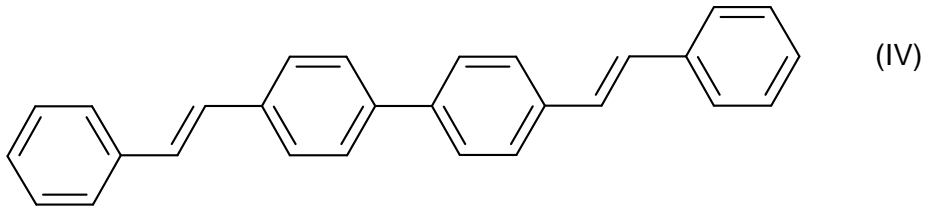
25 contiene sistemas de electrones π que comprenden un núcleo carbocíclico o heterocíclico. Entre los ejemplos representativos adecuados de estos compuestos se incluyen, por ejemplo, estilbenos, diestirilbencenos, diestirilbifenilos, divinilestilbenos, triacilaminoestilbenos, estilbeniltriazoles, estilbenilnaftotriazoles, bis-triazolestilbenos, benzoxazoles, bisfenilbenzoxazoles, estilbenilbenzoxazoles, bis-benzoxazoles, furanos, benzofuranos, bis-bencimidazoles, difenilpirazolinas, difeniloxadiazoles, coumarinas, naftalimidias, xantenos, carboestirilos, pirenos y derivados de 1,3,5-triazinilo.

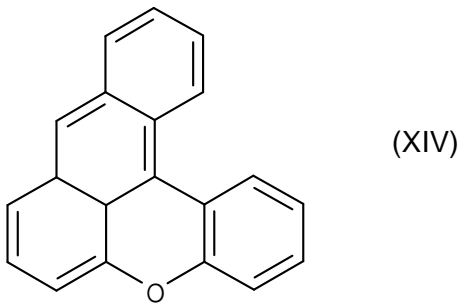
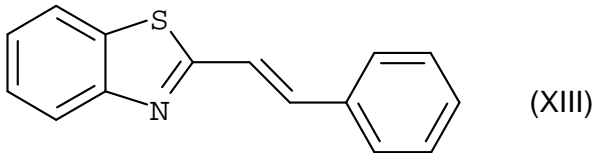
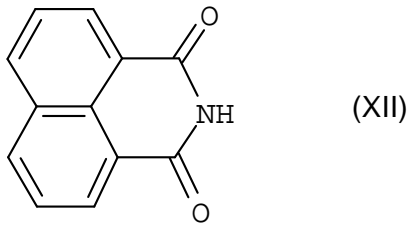
30

Más específicamente, los agentes brillantadores ópticos que presentan una estructura conforme a una de las siguientes fórmulas son adecuados para utilizarse como sensibilizadores en la composición de la presente

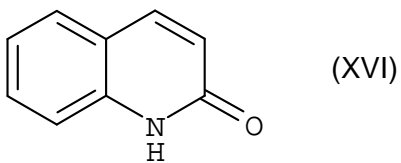
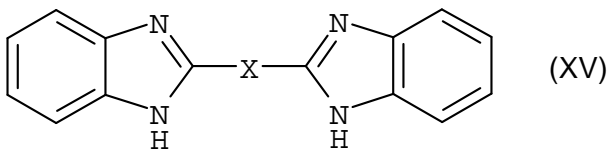
35 invención:



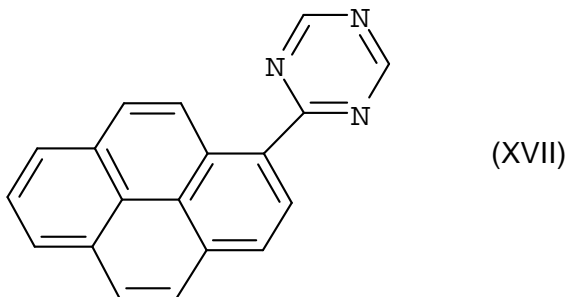




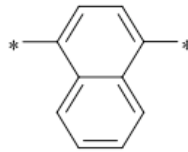
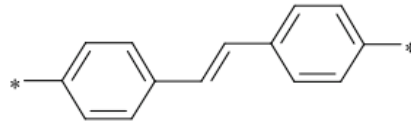
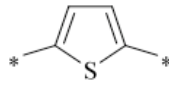
5



10



en la que X es uno de los siguientes grupos y * denota la posición de unión en las fórmulas anteriores:



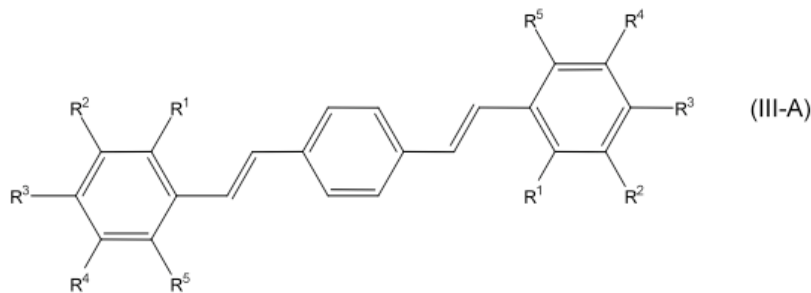
y en la que uno o más de los núcleos en cada una de las anteriores fórmulas (III) a (XVII) puede ser sustituido independientemente por uno o más grupos seleccionados de entre alquilo, alcoxi, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aciloxi, carboxilo, nitrilo, amino, hidroxilo, alquilsulfonilo y aminosulfonilo.

5

Son abrillantadores ópticos especialmente adecuados los compuestos que son capaces de disolverse en disolventes orgánicos. Los abrillantadores ópticos pueden utilizarse como un único compuesto o como una mezcla de varios materiales. La proporción total de estos compuestos varía entre el 0,1% y el 10% en peso, preferiblemente entre el 0,5% y el 8% en peso, en relación con el peso total de los compuestos no volátiles en la composición fotopolimerizable.

10

Entre los abrillantadores ópticos altamente preferidos se incluyen los compuestos de las fórmulas (III-A) a (VIII-A):



15

en la que

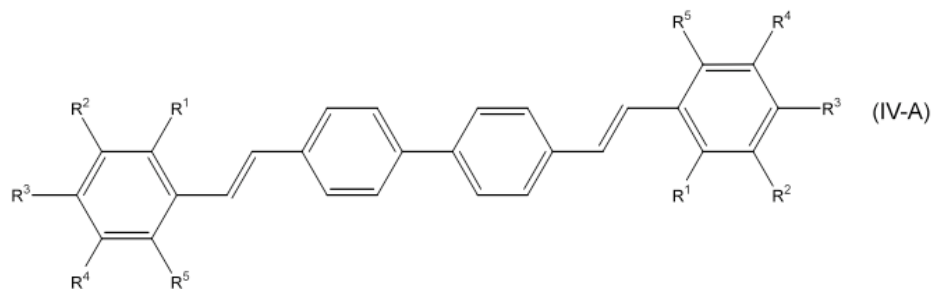
a) R¹ representa metilo, y cada uno de los elementos de R² a R⁵ representa H;

b) R² a R⁴ representan metoxi, y R¹ y R⁵ representan H;

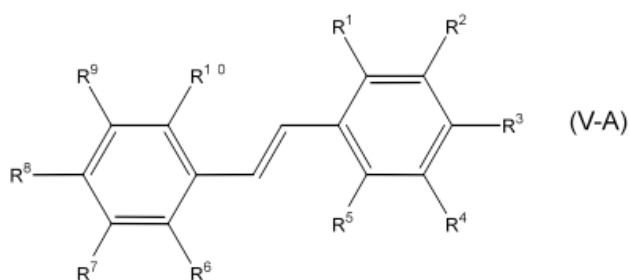
c) R¹ representa CN, y cada uno de los elementos de R² a R⁵ representa H; o

20

d) R³ representa CN, y R¹, R², R⁴ y R⁵ representan, cada uno, H;



en la que cada uno de los elementos de R¹ a R⁴ representa H, y R⁵ representa metoxi;



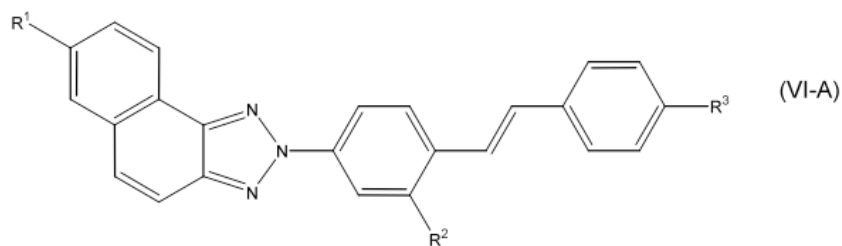
5

en la que

a) cada uno de los elementos de R¹ a R¹⁰ representa H;

b) cada uno de los elementos R¹, R² y R⁴ a R¹⁰ representa H, y R³ representa metoxi; o

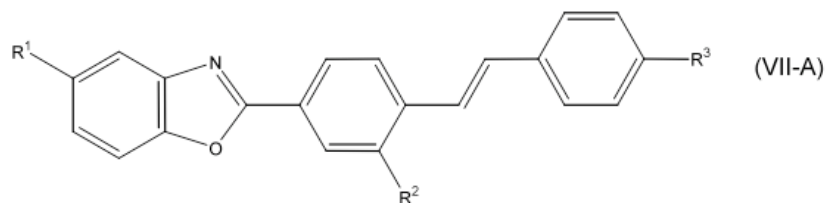
10 c) cada uno de los elementos R¹, R², R⁴ a R⁷, R⁹ y R¹⁰ representan H, y R³ y R⁸ representan, cada uno, metoxi;



en la que

15 a) R¹ y R³ representan H, y R² representa ácido fenilsulfónico o sales de ácido fenilsulfónico; o

b) R¹ representa H, R² representa CN y R³ representa Cl;

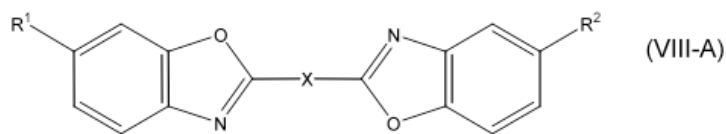


20 en la que

a) R¹ representa t-butilo, R² representa H y R³ representa fenilo;

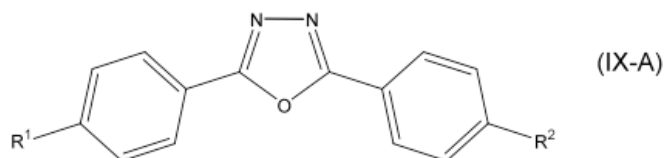
b) R¹ representa metilo, R² representa H, y R³ representa carboximetilo; o

25 c) R¹ representa H, R² representa H, y R³ representa 2-(4-metil-oxa-3,3-diazola);



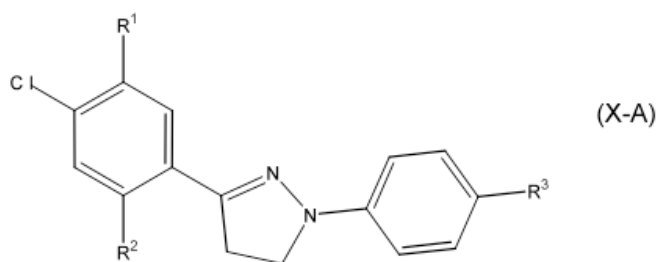
en la que

- 5 a) X representa 4,4'-estilbenodiol, y R^1 y R^2 representan, cada uno, H;
 b) X representa 2,5-tiofenodiol, y R^1 y R^2 representan, cada uno, t-butilo;
 c) X representa 1,4-naftalenodiol, y R^1 y R^2 representan, cada uno, H; o
 d) X representa 1,1-etanodiol, y R^1 y R^2 representan, cada uno, metilo;



10

en la que R^1 y R^2 representan, cada uno, dietilamino;

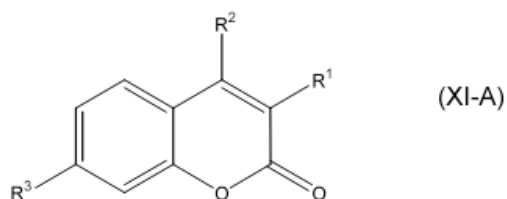


15

en la que

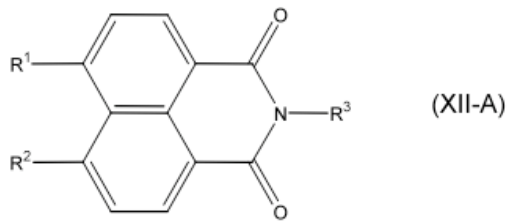
- a) R^1 y R^3 representan H, y R^2 representa SO_2NH_2 ;
 b) R^1 y R^2 representan, cada uno, H, y R^3 representa $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$;
 c) R^1 y R^2 representan, cada uno, H, y R^3 representa $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$;
 d) R^1 y R^2 representan, cada uno, H, y R^3 representa SO_2CH_3 ; o
 e) R^1 y R^2 representan, cada uno, H, y R^3 representa $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;

20



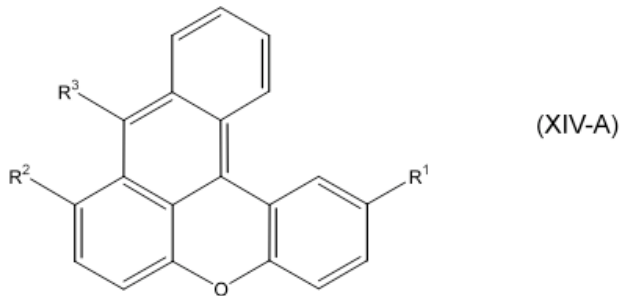
en la que

- 25 a) R^1 representa H, R^2 representa Me, y R^3 representa dietilamino;
 b) R^1 representa fenilo, R^2 representa H, y R^3 representa 2-N-naftatriazolilo;
 c) R^1 representa H, R^2 representa metilo, y R^3 representa OH;
 d) R^1 representa fenilo, R^2 representa H, y R^3 representa NH-(4,6-dicloro)-(1,3,5,-)triacina; o
 e) R^1 representa Ph, R^2 representa H, y R^3 representa 1-(3-metilpirazolinilo);



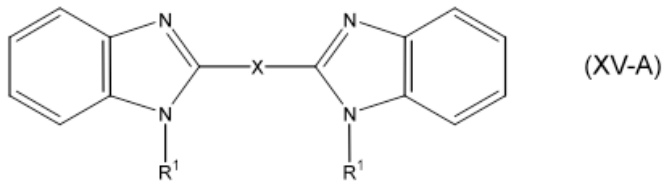
en la que

- 5 a) R^1 representa H, R^2 representa metoxi, y R^3 representa metilo; o
 b) R^1 y R^2 representan, cada uno, OEt, y R^3 representa metilo;



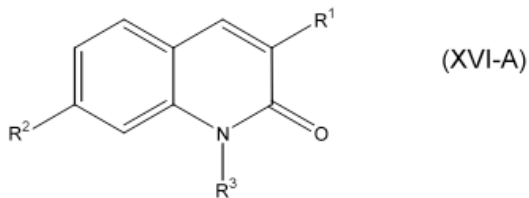
en la que

- 10 a) R^1 y R^2 representan, cada uno, metilo, y R^3 representa H; o
 b) R^1 y R^2 representan, cada uno, metilo, y R^3 representa carboximetilo;

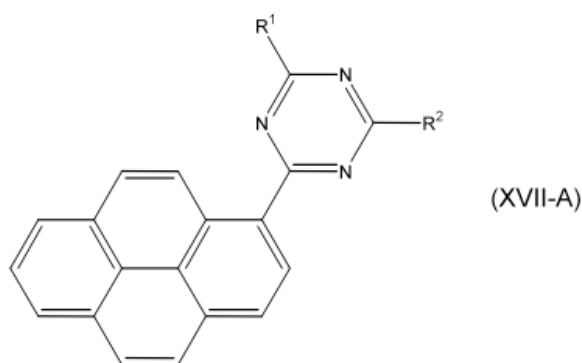


en la que

- 15 a) X representa 1,2-etanodiol, y R^1 representa Me; o
 b) X representa 4,4'-estilbenodiol, y R^1 representa metilo;

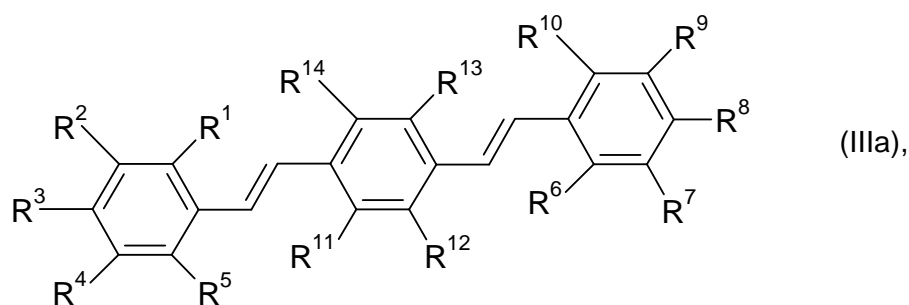


- 20 en la que R^1 representa Ph, R^2 representa dietilamino, y R^3 representa etilo; y



en la que R¹ y R² representan, cada uno, metoxi.

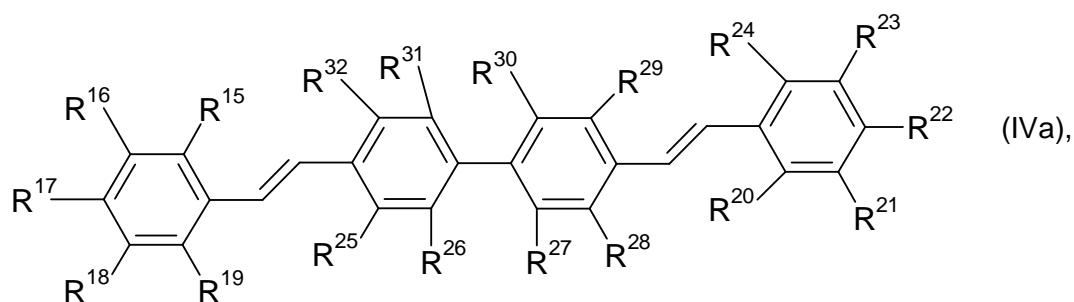
- 5 De entre estos sensibilizadores, se prefieren particularmente los siguientes compuestos de las fórmulas (IIIa) y/o (IVa):



10 en la que

los elementos de R¹ a R¹⁴ representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo ciano o un átomo halógeno;

- 15 y al menos uno de los elementos de R¹ a R¹⁰ representa un grupo alcoxi que posee más de un átomo de carbono;



20 en la que

los elementos de R¹⁵ a R³² representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo ciano o un átomo halógeno;

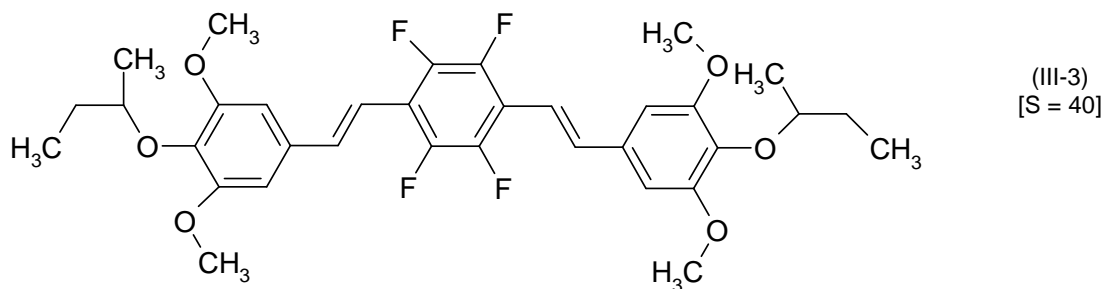
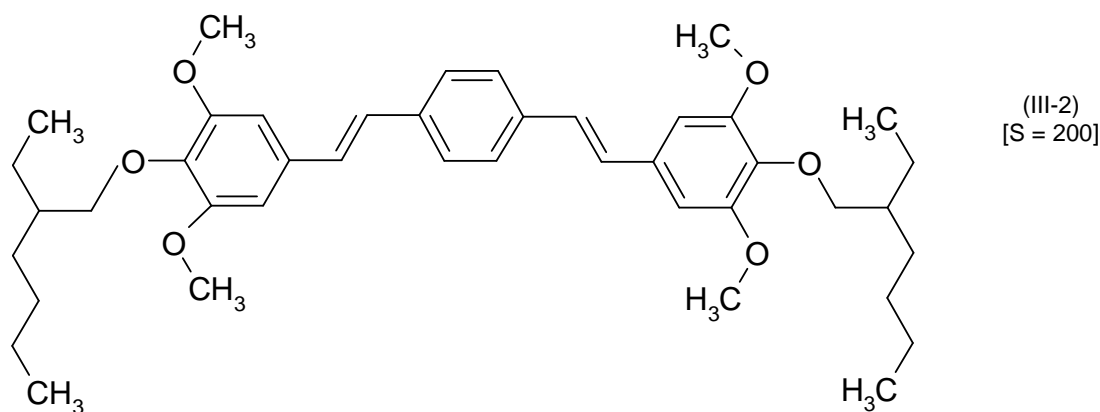
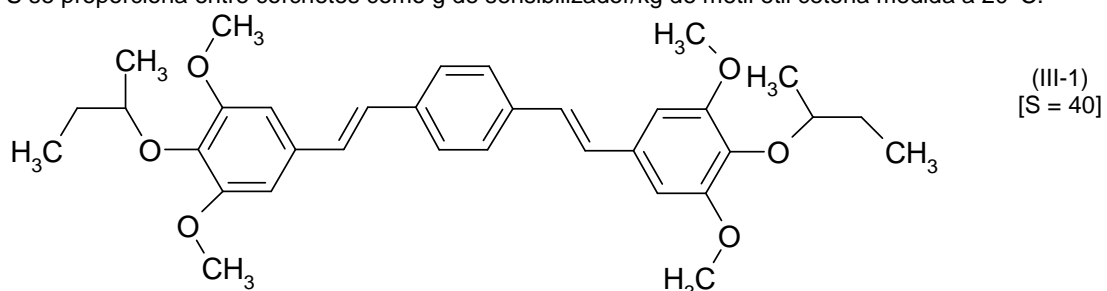
- 25 y al menos uno de los elementos de R¹⁵ a R²⁴ representa un grupo alcoxi que posee más de un átomo de carbono. Los grupos alquilo y alcoxi de la presente invención pueden sustituirse opcionalmente y su sustituyente puede seleccionarse con el fin de ajustar la solubilidad del sensibilizador y puede ser, por ejemplo, halógeno, éster, éter, tioéter o hidroxilo. Los grupos alquilo o alcoxi pueden ser de cadena recta o cíclicos, pero se prefiere una cadena ramificada para los sensibilizadores de las fórmulas (IIIa) y (IVa).

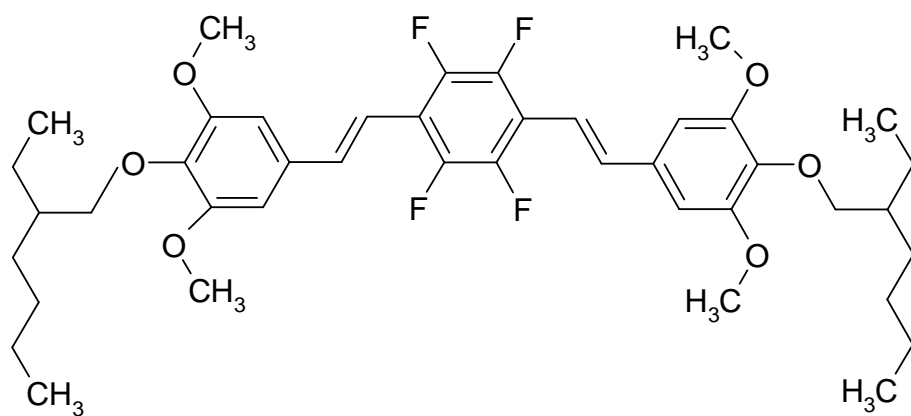
30 Se obtienen ventajas particulares con los sensibilizadores de la fórmula (IIIa), en la que R¹, R⁵, R⁶, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un átomo de fluorina o un átomo de clorina,

siendo en particular R^1 , R^5 , R^6 y R^{10} un átomo de hidrógeno; los elementos de R^2 a R^4 y de R^7 a R^9 son, independientemente, grupos alcoxi; y al menos dos de los grupos alcoxi son ramificados y poseen entre 3 y 15 átomos de carbono. Se prefieren especialmente para la presente invención los sensibilizadores de la fórmula (IIIa) descrita anteriormente, en la que R^2 , R^4 , R^7 y R^9 representan, independientemente, un grupo metoxi, y R^3 y R^8 son, independientemente, grupos alcoxi ramificados que poseen entre 3 y 15 átomos de carbono.

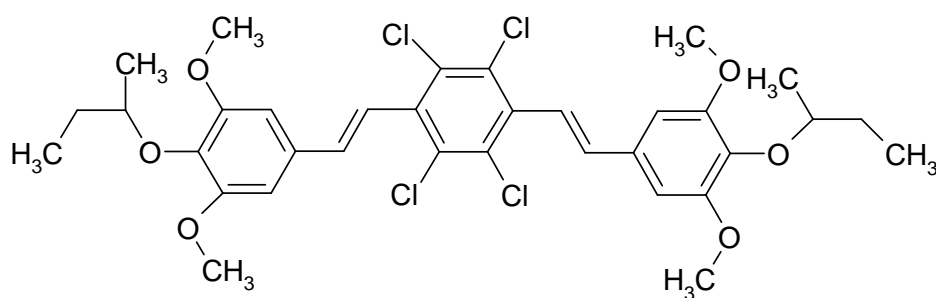
También se obtienen ventajas particulares con los sensibilizadores de la fórmula (IVa), en la que R^{15} , R^{19} , R^{20} , R^{24} y los elementos de R^{25} a R^{32} representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un átomo de fluorina o un átomo de clorina, siendo en particular R^{15} , R^{19} , R^{20} y R^{24} un átomo de hidrógeno; los elementos de R^{16} a R^{18} y R^{21} a R^{23} son, independientemente, grupos alcoxi; y al menos dos de los grupos alcoxi son ramificados y poseen entre 3 y 15 átomos de carbono. Para la presente invención se prefieren especialmente los sensibilizadores de la fórmula (IVa) descrita anteriormente, en la que R^{16} , R^{18} , R^{21} y R^{23} representan, independientemente, un grupo metoxi, y R^{17} y R^{22} son, independientemente, grupos alcoxi ramificados que poseen entre 3 y 15 átomos de carbono.

Las siguientes estructuras son ejemplos de sensibilizadores preferidos de la presente invención y su solubilidad S se proporciona entre corchetes como g de sensibilizador/kg de metil etil cetona medida a 20 °C.

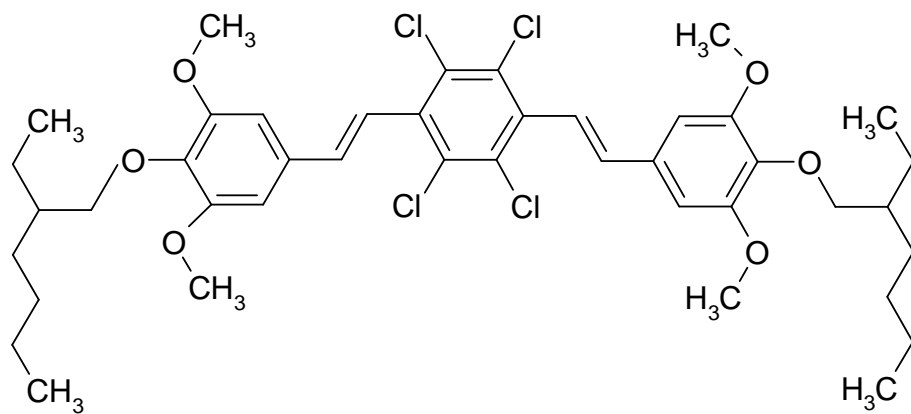




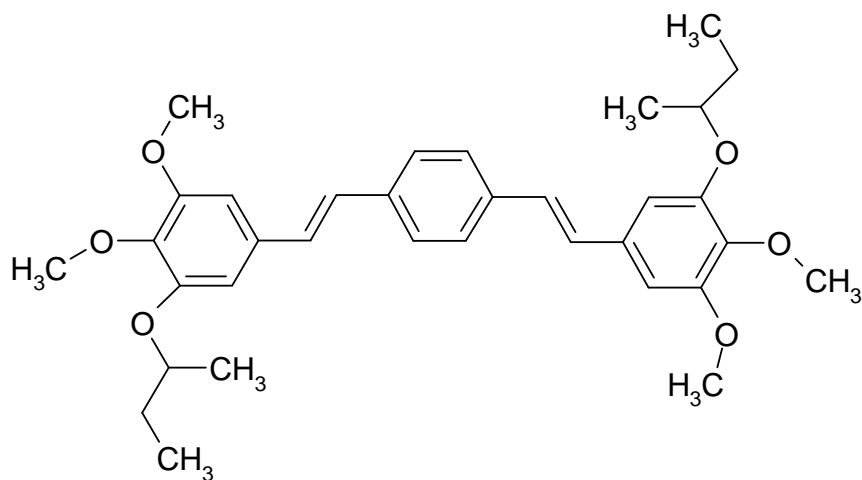
(III-4)
[S = 200]



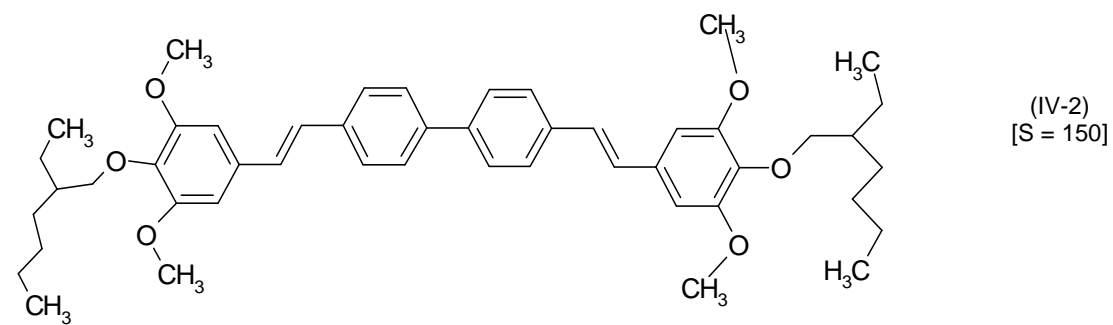
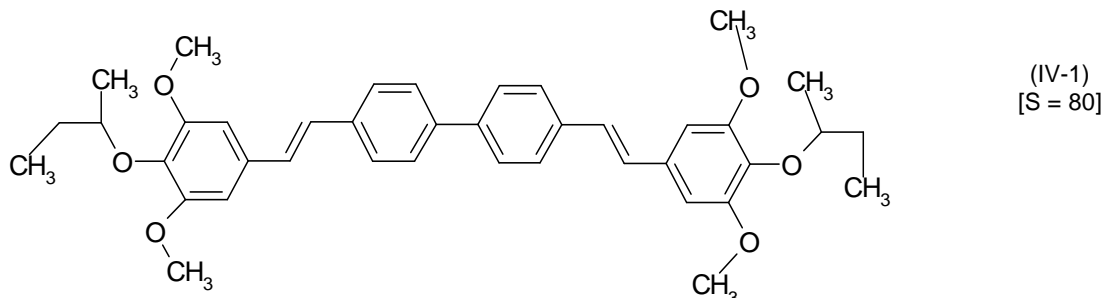
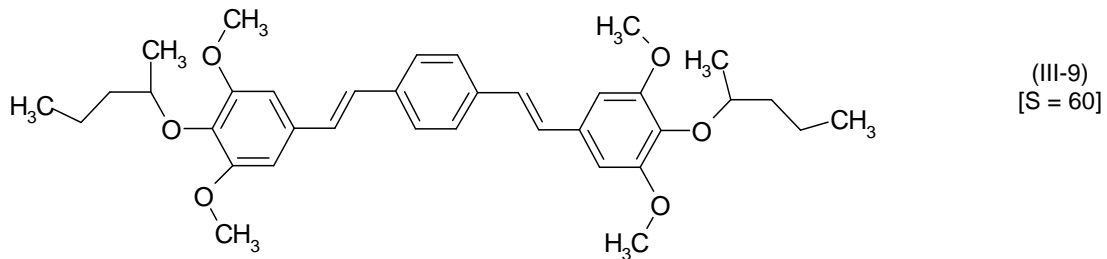
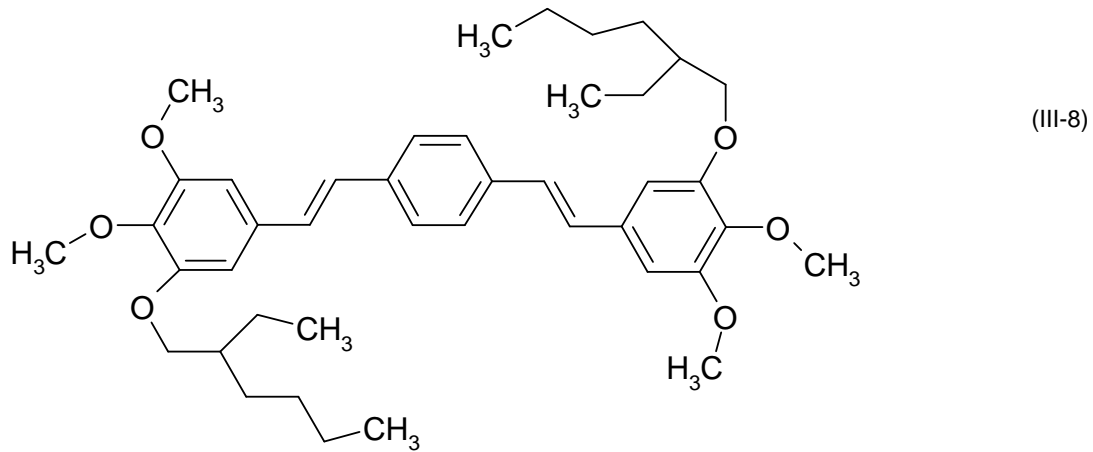
(III-5)
[S = 8]



(III-6)
[S = 60]



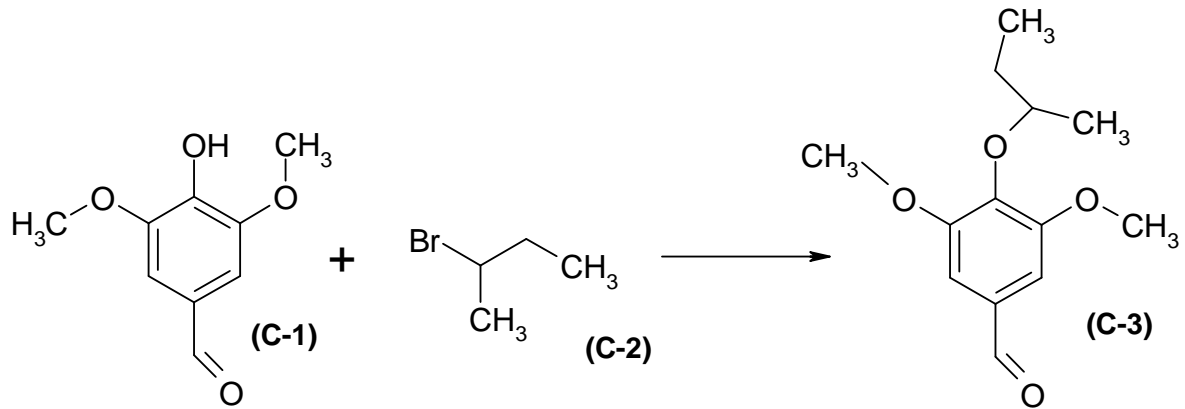
(III-7)



La mayoría de los sensibilizadores útiles para la presente invención pueden sintetizarse por medio de métodos conocidos, y la síntesis de los sensibilizadores altamente preferidos de las fórmulas (IIIa) y (IVa) puede realizarse de forma análoga a la síntesis del sensibilizador (III-1), la cual se describe en las siguientes páginas.

5

Síntesis del intermediario (C-3)

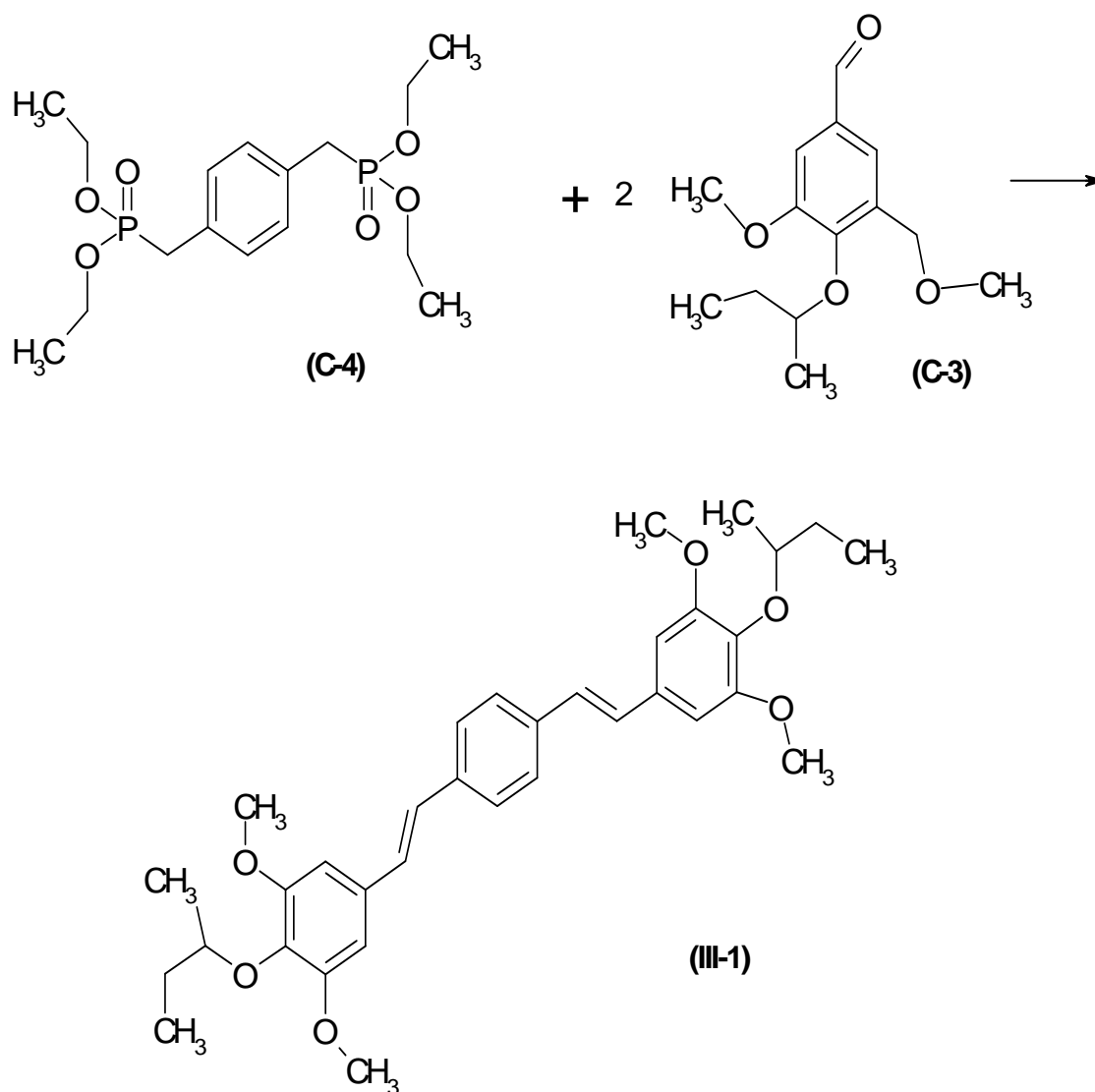


5 A una mezcla de 8,365 kg (45,0 mol) de siringaldehído **(C-1)** y 1,494 kg (9,0 mol) de yoduro de potasio se añaden 20,25 l de sulfolano a temperatura ambiente. Tras calentar esta mezcla hasta 30 °C bajo condiciones de nitrógeno, se añaden 3,12 kg (47,25 mol) de KOH en agua y 2,80 kg (20,25 mol) de K₂CO₃. Tras calentar la mezcla de reacción hasta 75 °C, se añaden 12,78 kg (90,0 mol) de 2-bromo butano **(C-2)** a lo largo de un período de 30 minutos. El calentamiento se mantiene a 75 °C durante 24 horas y, posteriormente, se enfría hasta alcanzar 25 °C. A continuación, se añaden 25 l de agua y se extrae el producto de reacción con 18 l de metil t-butil éter (MTBE). De forma consecutiva, la fase orgánica a) se lava dos veces con 6,0 l de una solución en agua al 7,5% en peso de K₂CO₃, respectivamente; b) se lava dos veces con 13,5 l de agua pura, respectivamente; y finalmente, c) se lava dos veces con 4,5 kg de una solución en agua al 20% en peso de NaCl, respectivamente. El disolvente (MTBE) se elimina por destilación en condiciones de presión reducida de 50 mBar a 75 °C de forma que se obtienen 7,845 kg (rendimiento teórico del 75%) del intermediario crudo **(C-3)** en forma de un aceite amarillo que se utiliza en la síntesis de **(III-1)** sin purificación adicional.

10

15

Síntesis del sensibilizador (III-1)



A una mezcla de 9,63 kg (25,46 mol) de p-xilileno-bis-fosfonato (**C-4**) y 12,13 kg (50,92 mol) del intermediario
 5 crudo (**C-3**) en 20 l de THF, se añaden 4,70 kg (71,3 mol) de KOH a temperatura ambiente. Tras calentar la
 mezcla de reacción agitada a reflujo durante 3,5 horas, el producto de reacción se precipita mediante la adición
 de una mezcla de 25,2 kg de metanol y 9,9 kg de agua y, posteriormente, se enfría hasta 20 °C. El producto
 cristalino (**III-1**) se filtra, se lava con varias partes de metanol/agua en el filtro y se seca a 50 °C. El rendimiento
 de (**III-1**) es de 9,05 kg (rendimiento teórico del 67%), que presenta un punto de fusión de 154 °C.

10 En la literatura existente, por ejemplo en la publicación de B. P. Lugovkin y B. A. Arbizov, *Doklady Akademii
 Nauk SSSR* (1948), 59, págs. 1301 a 1304, se describe una síntesis adecuada para el p-xilileno-bis-fosfonato (**C-
 4**).

15 La composición fotopolimerizable conforme a la presente invención comprende un compuesto de
 hexaarilbisimidazol (HABI; dímero de triaril-imidazol) como iniciador de la fotopolimerización.

El documento DE 1470 154 describe un procedimiento para la preparación de hexaarilbisimidazoles, y su
 utilización en composiciones fotopolimerizables se refleja en los documentos EP 24 629, EP 107 792, US 4 410
 621, EP 215 453 y DE 3 211 312. Entre los derivados preferidos se encuentran, por ejemplo, 2,4,5,2',4',5'-
 20 hexaifenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'- tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-bromofenil)-4,5,4',5'-
 tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2,4-diclorofenil)-4,5,4',5'- tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-
 tetraquis(3-metoxifenil)bisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)- 4,5,4',5'-tetraquis(3,4,5-trimetoxifenil)-bisimidazol,
 2,5,2',5'-tetraquis(2-clorofenil)-4,4'-bis(3,4-dimetoxifenil)bisimidazol, 2,2'-bis(2,6-diclorofenil)-4,5,4',5'-
 tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-nitrofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-di-o-tolil-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol,
 25 2,2'-bis(2-etoxifenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol y 2,2'-bis(2,6-difluorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol. La
 cantidad de fotoiniciador HABI suele variar entre el 0,01% y el 30% en peso, preferiblemente entre el 0,5% y el

20% en peso, en relación con el peso total de los componentes no volátiles de la composición fotopolimerizable.

Los mejores resultados, especialmente la sensibilidad más alta, pueden obtenerse combinando un abrillantador óptico como sensibilizador y un hexaarilbisimidazol como fotoiniciador, prefiriéndose particularmente los sensibilizadores de las fórmulas (III) y (IV).

Los compuestos de hexaarilbisimidazol pueden utilizarse como fotoiniciadores en combinación con otros fotoiniciadores. Los iniciadores de fotopolimerización conocidos pueden utilizarse en la composición de la presente invención en combinación con compuestos de hexaarilbisimidazol. Las clases adecuadas incluyen cetonas aromáticas, sales de onio aromáticas, peróxidos orgánicos, compuestos de tío, compuestos de éster de cetooxima, compuestos de borato, compuestos de acinio, compuestos de metaloceno, compuestos de éster activo y compuestos que poseen un enlace de carbono-halógeno. El documento EP-A 1091247 recoge un gran número de ejemplos específicos de dichos fotoiniciadores.

Los compuestos de hexaarilbisimidazol se utilizan, preferiblemente, solos o en combinación con cetonas aromáticas, sales de onio aromáticas, peróxidos orgánicos, compuestos de tío, compuestos de éster de cetooxima, compuestos de borato, compuestos de acinio, compuestos de éster activo o compuestos que poseen un enlace de carbono-halógeno.

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

El aglutinante puede seleccionarse de entre una amplia variedad de polímeros orgánicos. También es posible utilizar composiciones de distintos aglutinantes. Entre los aglutinantes útiles se incluyen, por ejemplo, polialquilenos clorados (en particular polietileno clorado y polipropileno clorado); ésteres alquílicos de poliácido metacrílico o ésteres alquelinos (en particular poli(met)acrilato de metilo, poli(met)acrilato de etilo, poli(met)acrilato de butilo, poli(met)acrilato de isobutilo, poli(met)acrilato de hexilo, poli(met)acrilato de (2-etilhexilo) y poli(met)acrilato de alquilo); copolímeros de ésteres alquílicos o ésteres de alqueno de ácido metacrílico con otros monómeros copolimerizables (en particular con (met)acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno y/o butadieno); policloruro de vinilo [PVC]; copolímeros de cloruro de vinilo/(met)acrilonitrilo; poli(cloruro de vinilideno) (PVDC); copolímeros de cloruro de vinilideno (met)acrilonitrilo; poli(acetato de vinilo); alcohol polivinílico; poli(met)acrilonitrilo; copolímeros de (met)acrilonitrilo/estireno; copolímeros de (met)acrilamida/(met)acrilato de alquilo; terc-polímeros de (met)acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS); poliestireno; poli(α -metilestireno); poliamidas; poliuretanos; poliésteres; celulosa o compuestos de celulosa, como metil celulosa, etil celulosa, acetil celulosa, hidroxí(alquil C₁₋₄)celulosa o carboximetil celulosa; polivinil formal y polivinil butiral. Particularmente adecuados son los aglutinantes insolubles en agua pero solubles, o al menos hinchables, en soluciones acuosas alcalinas. Otros aglutinantes eficaces son polímeros que son solubles en disolventes de recubrimiento orgánico comunes.

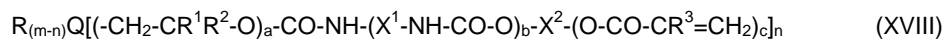
Especialmente adecuados para el propósito de la presente invención son los aglutinantes que contienen grupos carboxilo, en particular polímeros o copolímeros que contienen unidades monoméricas de ácidos carboxílicos α,β -insaturados y/o unidades monoméricas de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados, preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido vinil acético, ácido maleico o ácido itacónico. Por el término "copolímeros", en el contexto de la presente invención, deben entenderse polímeros que contienen unidades de al menos dos monómeros diferentes, de acuerdo con lo cual también se incluyen terc-polímeros y polímeros mixtos superiores. Ejemplos especialmente útiles de copolímeros son aquellos que contienen unidades de ácido (met)acrílico y unidades de (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de alilo y/o (met)acrilonitrilo; copolímeros que contienen unidades de ácido crotónico y unidades de (met)acrilatos de alquilo y/o (met)acrilonitrilo; y copolímeros de ácido vinil acético/(met)acrilato de alquilo. También son adecuados los copolímeros que contienen unidades de anhídrido maleico o ésteres monoalquílicos de ácido maleico. Entre ellos se incluyen, por ejemplo, copolímeros que contienen unidades de anhídrido maleico y estireno, éteres insaturados o ésteres o hidrocarburos alifáticos insaturados y productos de esterificación obtenidos a través de estos copolímeros. Otros aglutinantes adecuados son los productos que pueden obtenerse de la conversión de polímeros que contienen hidroxilo con anhídridos dicarboxílicos intramoleculares. Otros aglutinantes útiles son polímeros en los que hay presentes grupos con átomos de hidrógeno ácido, todos o algunos de los cuales se convierten con isocianatos activados. Entre los ejemplos de estos polímeros se incluyen los productos obtenidos por conversión de polímeros que contienen hidroxilo con isocianatos de sulfonilo aromáticos o alifáticos o isocianatos de ácido fosfínico. También son adecuados los polímeros con grupos hidroxilo alifáticos o aromáticos, como por ejemplo los copolímeros que contienen unidades de (met)acrilatos de hidroxialquilo, alcohol alílico, hidroxiestireno o alcohol vinílico, y resinas epoxi, siempre que lleven un número suficiente de grupos OH libres.

Los polímeros orgánicos utilizados como aglutinantes poseen un peso molecular medio normal Mw de entre 600 y 200.000, preferiblemente de entre 1.000 y 100.000. Se prefieren particularmente los polímeros que poseen un número de ácido comprendido entre 10 y 250, preferiblemente entre 20 y 200, o un número de hidroxilo

comprendido entre 50 y 750, preferiblemente entre 100 y 500. La proporción de aglutinante(s) suele variar entre el 10% y el 90% en peso, preferiblemente entre el 20 % y el 80% en peso, en relación con el peso total de los componentes no volátiles de la composición.

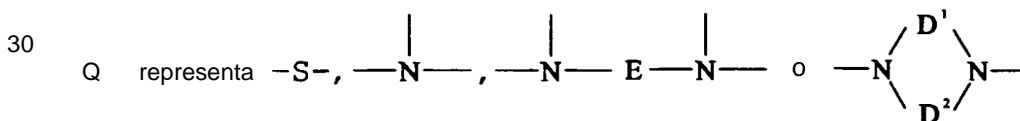
5 El compuesto polimerizable puede seleccionarse de entre una amplia variedad de compuestos fotooxidables. Los compuestos adecuados contienen grupos amino primarios, secundarios y, en particular, terciarios. Se prefieren especialmente los compuestos polimerizables por radicales que contienen al menos un grupo uretano y/o urea, y/o un grupo amino terciario. Por el término "grupo urea" debe entenderse, en el contexto de la presente invención, un grupo con la fórmula >N-CO-N<, en la que las valencias de los átomos de nitrógeno están saturadas por átomos de hidrógeno y radicales de hidrocarburo (con la condición de que un máximo de una valencia en cada uno de los dos átomos de nitrógeno esté saturada por un átomo de hidrógeno). Sin embargo, también es posible que una valencia en un átomo de nitrógeno se encuentre enlazada a un grupo carbamoilo (-CO-NH-), generándose de esa forma una estructura de biuret.

15 Son también adecuados los compuestos que contienen un grupo fotooxidable amino, un grupo urea o un grupo tío, el cual puede ser también un constituyente de un anillo heterocíclico. También pueden utilizarse compuestos que contienen grupos enol fotooxidables. Ejemplos específicos de grupos fotooxidables son los grupos trietanolamino, trifetilamino, tiourea, imidazol, oxazol, tiazol, acetilacetoniolo, N-fenilglicina y ácido ascórbico. Son compuestos especialmente adecuados los monómeros que contienen grupos fotooxidables que se corresponden con la fórmula (XVIII) siguiente:



en la que

25 R representa un grupo alquilo que posee de dos a ocho átomos de carbono (grupo alquilo (C₂-C₈)), un grupo hidroxialquilo (C₂-C₈) o un grupo arilo (C₆-C₁₄);



en la que

35 E representa un grupo hidrocarburo saturado divalente de entre 2 y 12 átomos de carbono; un grupo iso o heterocíclico saturado divalente de entre cinco y siete miembros que puede contener hasta dos átomos de nitrógeno, oxígeno y/o azufre en el anillo; un grupo isocíclico mono o bicíclico aromático divalente de entre 6 y 12 átomos de carbono; o un grupo heterocíclico aromático divalente de cinco o seis miembros; y

40 D¹ y D² representan, independientemente, un grupo hidrocarburo saturado de uno a cinco átomos de carbono;

R¹ y R² representan, independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alcoxilalquilo;

R³ representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo;

45 X¹ representa un grupo hidrocarburo saturado de cadena recta o ramificada de entre 1 y 12 átomos de carbono;

X² representa un grupo hidrocarburo de valencia (c+1), en el cual hasta cinco grupos metileno pueden haber sido sustituidos por átomos de oxígeno;

a es un número entero del 0 al 4;

b es 0 o 1;

50 c es un número entero del 1 al 3;

m es un número entero del 2 al 4; y

n es un número entero del 1 al m.

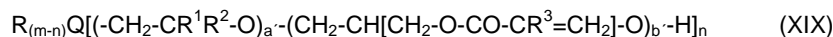
55 El documento EP 287 818 describe compuestos de esta naturaleza y procesos para su preparación. Si un compuesto de fórmula general (XVIII) contiene varios radicales R o varios radicales conforme a la estructura indicada entre corchetes, es decir, si (n-m) > 1 y n > 1, estos radicales pueden ser idénticos o diferentes entre sí. Se prefieren particularmente los compuestos conforme a la fórmula (XVIII), en la que n = m. En este caso, todos los radicales contienen grupos polimerizables. Preferiblemente, el índice a es 1; si hay varios radicales presentes, a no puede ser 0 en más de un radical. Si R es un grupo alquilo o hidroxialquilo, R contiene, por lo general, entre dos y seis átomos de carbono, particularmente entre dos y cuatro. Los radicales arilo R son, en general, mononucleares o binucleares. Sin embargo, son preferiblemente mononucleares y pueden ser sustituidos por grupos alquilo (C₁-C₅) o alcoxi (C₁-C₅). Si R¹ y R² son grupos alquilo o alcoxi, contienen preferiblemente entre uno y cinco átomos de carbono. R³ es, preferiblemente, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. X¹ es, preferiblemente, un radical alifático y/o cicloalifático de cadena recta o ramificado con, preferiblemente, entre cuatro y diez átomos de carbono. En una realización preferida, X² contiene entre 2 y 15 átomos de carbono y es, en particular, un radical alifático y/o cicloalifático de cadena recta o ramificado saturado

que contiene esta cantidad de átomos de carbono. En estos radicales, hasta cinco grupos metileno pueden haber sido sustituidos por átomos de oxígeno; en el caso de que X^2 esté compuesto por cadenas de carbono puro, el radical posee, por lo general, entre 2 y 12 átomos de carbono, preferiblemente entre dos y seis átomos de carbono. X^2 puede ser también un grupo cicloalifático de entre cinco y diez átomos de carbono, en particular un grupo ciclohexano diol. El anillo heterocíclico saturado formado por D^1 , D^2 y ambos átomos de nitrógeno posee, por lo general, entre cinco y diez miembros de anillo, en particular seis miembros de anillo. En el último caso, el anillo heterocíclico es, preferiblemente, una piperazina y el radical derivado de la misma un radical piperazina-1,4-diol. En una realización preferida, el radical E es un grupo alcano diol, el cual contiene, por lo general, entre aproximadamente dos y seis átomos de carbono. Preferiblemente, el grupo E isocíclico saturado divalente de entre cinco y siete miembros es un grupo ciclohexano diol, en particular un grupo ciclohexano-1,4-diol. El grupo E aromático isocíclico divalente es, preferiblemente, un grupo orto-, meta- o parafenileno. Finalmente, el grupo E heterocíclico aromático divalente de entre cinco y seis miembros contiene, preferiblemente, átomos de nitrógeno y/o azufre en el anillo heterocíclico. C es, preferiblemente, 1, es decir, cada radical indicado entre corchetes posee, por lo general, un único grupo polimerizable, en particular un único grupo (met)acrililoxi.

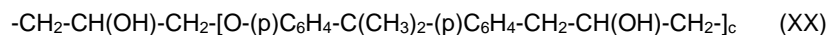
Los compuestos de la fórmula (XVIII), en la que $b = 1$, y que, en consecuencia, contienen dos grupos uretano en cada uno de los radicales indicados entre corchetes, pueden producirse mediante un método conocido convirtiendo ésteres acrílicos o ésteres alcacrílicos que contienen grupos hidroxilo libres con cantidades equimolares de diisocianatos. Posteriormente, se hacen reaccionar los grupos excedentes de isocianato con, por ejemplo, tris(hidroxiálquilo)aminas, N,N' -bis(hidroxiálquilo)piperazinas o N,N,N',N' -tetraquis(hidroxiálquilo)alquilenodiaminas, y en cada uno de ellos los grupos individuales hidroxiálquilo pueden haber sido sustituidos por grupos alquilo o arilo R. Si $a = 0$, el resultado es una agrupación de urea. Algunos ejemplos de materiales de inicio de hidroxiálquilamina son dietanolamina, trietanolamina, tris(2-hidroxiopropil)amina, tris(2-hidroxiutil)amina y alquil-bis-hidroxiálquilaminas. Algunos ejemplos de diisocianatos adecuados son hexametileno diisocianato, 2,2,4-trimetilhexametileno diisocianato, 1,4-ciclohexileno diisocianato (= 1,4-diisocianatociclohexano) y 1,1,3-trimetil-3-isocianatometil-5-isocianatociclohexano. Los ésteres utilizados que contienen hidroxilo son, preferiblemente, hidroxietil (met)acrilato, hidroxipropil (met)acrilato e hidroxisopropil (met)acrilato.

Los compuestos polimerizables de la fórmula (XVIII), en la que $b = 0$, se preparan convirtiendo los compuestos hidroxiálquilamino descritos anteriormente con ésteres acrílicos o alcacrílicos que contienen isocianato. Un éster preferido que contiene isocianato es isocianato-etil (met)acrilato.

Otros compuestos polimerizables que comprenden grupos fotooxidables adecuados para el propósito de la presente invención son los compuestos conforme a la fórmula (XIX) siguiente:



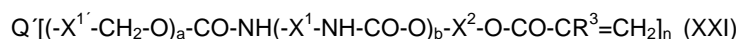
en la que a' y b' representan independientemente números enteros del 1 al 4; Q, R^1 , R^2 , R^3 , n y m poseen el mismo significado que el indicado anteriormente; y Q también puede ser un grupo de la fórmula $>N-E'-N<$, en la que el radical E' se corresponde con la fórmula (XX) siguiente:



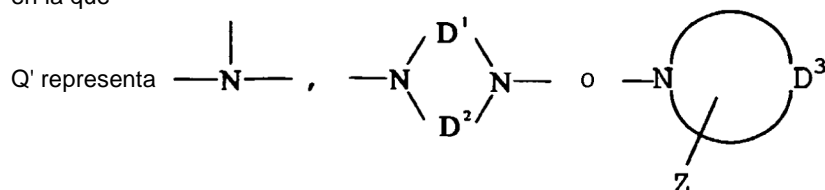
en la que c posee el mismo significado que en la fórmula (I), y $(p)C_6H_4$ representa para-fenileno.

Los compuestos de la fórmula (XIX) pueden prepararse de forma análoga a los de la fórmula (XVIII), salvo por el hecho de que los productos de conversión de hidroxiálquilo acrilatos o alcacrílicos y diisocianatos se sustituyen por los ésteres glicida acrílicos y alcacrílicos correspondientes. El documento EP 316 706 describe los compuestos de la fórmula (XX) y procesos para su preparación.

Otros compuestos polimerizables útiles que contienen grupos fotooxidables son los ésteres acrílicos y alcacrílicos de la fórmula (XXI) siguiente:



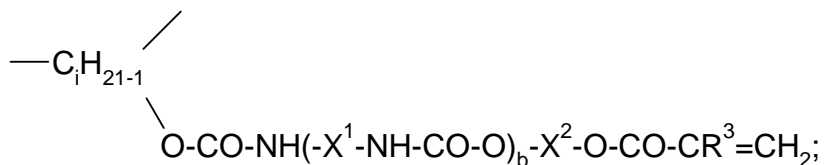
en la que



en la que D^1 y D^2 representan, independientemente, un grupo hidrocarburo saturado de entre uno y cinco átomos

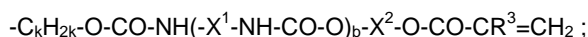
de carbono, y D³ representa un grupo hidrocarburo saturado de entre cuatro y ocho átomos de carbono, el cual, junto con el átomo de nitrógeno, forma un anillo heterocíclico de entre cinco y seis miembros;

X¹ representa -C₁H₂₁₋₁- o



5

Z representa un átomo de hidrógeno o un radical de la siguiente fórmula:



10

i y k representan, independientemente, números enteros del 1 al 12;

n¹ representa un número entero del 1 al 3; y

a es 0 o 1; siempre que a sea 0 en al menos uno de los radicales enlazados a Q;

X¹, R³, a y b poseen el mismo significado de la fórmula (VIII) anterior; y

15 X² representa un grupo hidrocarburo divalente, en el cual hasta cinco grupos metileno pueden sustituirse por átomos de oxígeno.

En la fórmula (XXI) el índice a es preferiblemente 0 o 1 e i representa preferiblemente un número entre 2 y 10. Los radicales Q preferidos son piperazina-1,4-diol (D¹ = D² = CH₂-CR₂), piperidina-1-ol (D³ = (CH₂)₅, Z = H) y 2-(2-hidroxietil)-piperidina-1-ol (D³ = (CH₂)₅, Z = CH₂CH₂OH).

20

De los compuestos de la fórmula (XXI), se prefieren aquellos que, además de un grupo urea, contienen al menos un grupo uretano. De nuevo en este caso, por el término "grupo urea" debe entenderse el grupo de la fórmula >N-CO-N< mencionado anteriormente. El documento EP 355 387 describe los compuestos de la fórmula (XXI) y procesos para su preparación.

25

También son compuestos polimerizables adecuados los productos de reacción de mono- o diisocianatos con alcoholes multifuncionales, en los cuales los grupos hidroxilo están parcial o completamente esterificados con ácido (met)acrilico. Los compuestos preferidos son materiales que se sintetizan por medio de la reacción de hidroxialquil-(met)acrilatos con diisocianatos. Dichos compuestos son bastante comunes y se describen, por ejemplo, en los documentos DE 28 22 190 y DE 20 64 079.

30

La cantidad de compuesto polimerizable que contiene grupos fotooxidables varía, por lo general, entre el 5% y el 75% en peso, preferiblemente entre el 10% y el 65% en peso, en relación con el peso total de los componentes no volátiles de la composición fotopolimerizable.

35

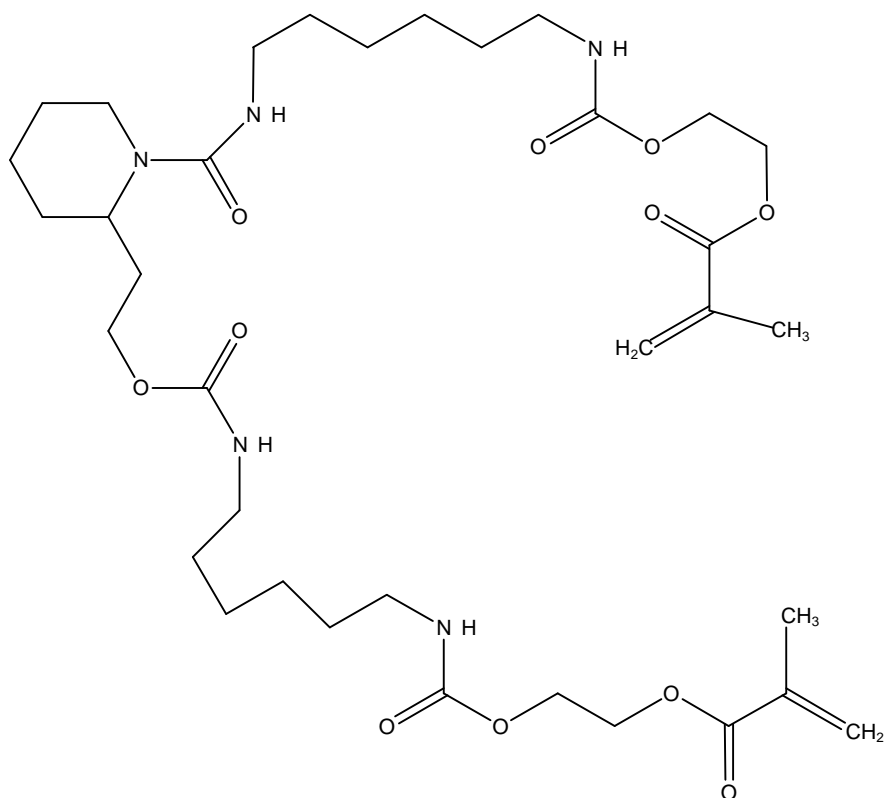
Asimismo, la composición puede contener compuestos polifuncionales de (met)acrilato o alquil(met)acrilato como agentes reticulantes. Estos compuestos contienen más de dos grupos (met)acrilato y/o alquil(met)acrilato, preferiblemente entre tres y seis, e incluyen en particular (met)acrilatos de alcoholes alifáticos o alicíclicos trivalentes o polivalentes saturados, tales como trimetilol etano, trimetilol propano, pentaeritritol o dipentaeritritol.

40

La proporción total de compuestos polimerizables suele variar entre aproximadamente el 10% y el 90% en peso, preferiblemente entre aproximadamente el 20% y el 80% en peso, en relación con el peso total de los componentes no volátiles de la composición fotopolimerizable de la presente invención.

45

El siguiente ejemplo específico es un compuesto polimerizable preferido:



Para obtener una alta sensibilidad, es conveniente añadir un agente de transferencia de cadena radicales, como el que se describe en el documento EP 107 792, a la composición fotopolimerizable de la presente invención. Los agentes de transferencia de cadena preferidos son los compuestos que contienen azufre, especialmente tioles como, por ejemplo, 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobenzoxazol o 2-mercapto-bencimidazol. La proporción de agentes de transferencia de cadena suele variar entre el 0,01% y el 10% en peso, preferiblemente entre el 0,1% y el 2% en peso, en relación con el peso total de los componentes no volátiles de la composición fotopolimerizable.

Opcionalmente, pueden añadirse pigmentos (por ejemplo, pigmentos de ftalocianina predispersados) a la composición de la presente invención con el fin de tinter la composición y las capas producidas a partir de la misma. Su proporción varía, por lo general, entre aproximadamente el 1% y el 20% en peso, preferiblemente entre el 2% y el 15% en peso, y particularmente preferiblemente entre aproximadamente el 2% y el 10% en peso, en relación con el peso total de los componentes no volátiles de la composición. Los documentos DE 199 15 717 y DE 199 33 139 describen pigmentos de ftalocianina predispersados particularmente adecuados. Se prefieren, no obstante, los pigmentos de ftalocianina sin metales.

Con el fin de ajustar la composición fotopolimerizable conforme a la presente invención a necesidades específicas, pueden añadirse inhibidores o estabilizadores térmicos para evitar la polimerización térmica. Además, puede haber presentes donantes de hidrógeno, tintes, pigmentos coloreados o incoloros, formadores de color, indicadores y plastificantes adicionales. Estos aditivos se seleccionan adecuadamente de forma que absorban una cantidad lo más pequeña posible en el rango actínico de la radiación aplicada a modo de imagen.

La composición fotopolimerizable conforme a la presente invención se aplica al soporte mediante procesos que son sobradamente conocidos por el profesional de esta técnica. Por lo general, los componentes de la composición fotopolimerizable se disuelven o dispersan en un disolvente orgánico o en una mezcla de disolvente; la solución o dispersión se aplica al soporte en cuestión mediante vertido, rociado, inmersión, aplicación con rodillo o similar; y los disolventes se eliminan durante el secado posterior.

Para la plancha de impresión de fotopolímero de la presente invención pueden utilizarse los soportes conocidos, como por ejemplo, láminas, cintas o placas de metal o plástico y, en el caso de la serigrafía, también gasa de perlón. Los metales preferidos son el aluminio, las aleaciones de aluminio, el acero y el zinc, aunque se prefieren especialmente el aluminio y las aleaciones de aluminio. Los plásticos preferidos son el poliéster y los acetatos de celulosa, aunque se prefiere particularmente el polietileno tereftalato (PET).

En la mayoría de los casos es preferible tratar la superficie del soporte de forma mecánica y/o química y/o electroquímica con el fin de ajustar de una forma óptima la adherencia entre el soporte y el recubrimiento

fotosensible y/o reducir la reflexión de la radiación expuesta a modo de imagen sobre la superficie del soporte (antihalo).

5 El soporte más preferido para su utilización en la presente invención se fabrica en aluminio o en una aleación de aluminio, su superficie se corruga mediante un tratamiento electroquímico, posteriormente se anodiza y, opcionalmente, se trata con un agente hidrofiliante, como por ejemplo ácido polivinilfosfónico.

10 El recubrimiento protector conforme a la presente invención comprende, al menos, un tipo de alcohol polivinílico en el que el grado medio de saponificación es inferior al 93% en moles, preferiblemente una mezcla de al menos dos tipos de alcohol polivinílico en los que el grado medio total de saponificación es, en todos los casos, inferior al 93% en moles.

15 El grado de saponificación está relacionado con la producción de alcoholes polivinílicos. Puesto que el monómero del alcohol polivinílico —el alcohol vinílico— no existe, solo hay disponibles métodos indirectos para la producción de alcohol polivinílico. El proceso de fabricación de alcohol polivinílico más importante es la polimerización de los ésteres ó éteres de vinilo y su posterior saponificación o transesterificación. El material de inicio preferido para el alcohol polivinílico de la presente invención es un alcohol vinílico esterificado por un ácido monocarboxílico y, en particular, por acetato de vinilo, aunque también pueden utilizarse derivados de acetato de vinilo, ésteres de vinilo de ácidos dicarboxílicos, éteres de vinilo y similares. El grado de saponificación, según su definición para la presente invención, es el grado molar de hidrólisis, independientemente del proceso que se emplee para la hidrólisis. El alcohol polivinílico puro posee, por ejemplo, un grado de saponificación del 100% en moles, aunque los productos comerciales presentan con frecuencia un grado de saponificación del 98% en moles. Los alcoholes polivinílicos utilizados en la presente invención contienen principalmente unidades de 1,3-diol, aunque también pueden contener pequeñas cantidades de unidades de 1,2-diol. En los alcoholes polivinílicos parcialmente saponificados, el grupo éster o éter puede distribuirse estadísticamente o en forma de bloque. Los alcoholes polivinílicos parcialmente saponificados preferidos de la presente invención presentan una viscosidad de solución acuosa al 4% a 20 °C de entre 4 mPa·s y 60 mPa·s, preferiblemente de entre 4 mPa·s y 20 mPa·s y, en particular, de entre 4 mPa·s y 10 mPa·s.

30 Los alcoholes polivinílicos preferidos para la presente invención están disponibles en el mercado, por ejemplo, bajo el nombre comercial de Mowiol. Estos productos se caracterizan por los dos números que se expresan junto al nombre y que indican la viscosidad y el grado de saponificación. Por ejemplo, Mowiol 8-88 o Mowiol 8/88 hacen referencia a un alcohol polivinílico que contiene una solución acuosa al 4% a 20 °C con una viscosidad de aproximadamente 8 mPa·s y un grado de saponificación del 88% en moles. Aunque la utilización de un único tipo de alcohol polivinílico es suficiente para obtener ventajas, es preferible emplear una mezcla de dos o más compuestos, ya que ello permite un ajuste más preciso y una mayor optimización de otras propiedades del precursor de plancha de impresión. Preferiblemente, se combinan alcoholes polivinílicos de distinta viscosidad, tal y como se describió anteriormente, y/o con distinto grado de saponificación. Se prefieren particularmente las mezclas de alcoholes polivinílicos que difieren en cuanto a las viscosidades de sus soluciones acuosas al 4% a 20 °C en, al menos, 2 mPa·s, o en cuanto a su grado de saponificación en, al menos, el 5% en moles. Las mezclas más preferidas son las que comprenden al menos tres tipos de alcoholes polivinílicos y en las que al menos dos de los compuestos difieren en cuanto a su viscosidad en al menos 2 mPa·s, tal y como se describió anteriormente, y en las que al menos dos de los compuestos difieren en cuanto a su grado de saponificación en al menos el 5% en moles.

45 En una realización preferida de la presente invención se utiliza una mezcla de al menos dos tipos de alcohol polivinílico en la cual el grado medio de saponificación total de todos los alcoholes polivinílicos utilizados en la capa protectora debe ser inferior al 93% en moles. De esta manera se obtiene una $T_{\text{máx}}$ (sin "asteroides") superior y también una mejor latitud de precalentamiento con respecto a la ganancia de punto, es decir, la ganancia de punto se ve menos influida por la temperatura de precalentamiento en comparación con grados medios de saponificación total superiores. En una realización particularmente preferida de la presente invención, dicho grado medio de saponificación total varía entre el 71% en moles y menos del 93% en moles, particularmente entre el 80% en moles y el 92,9% en moles.

55 Mientras no se alcance dicho límite medio de saponificación total del 93% en moles, uno de los alcoholes polivinílicos utilizados en una mezcla puede presentar un grado medio de saponificación superior al 93% en moles e incluso llegar al 100% en moles.

60 El grado medio de saponificación total de los alcoholes polivinílicos utilizados en la capa superior protectora de un precursor de plancha de impresión puede determinarse experimentalmente por medio de C^{13} -NMR. Para medir el espectro de C^{13} -NMR, se disuelven aproximadamente 200 mg de la capa superior protectora en 1,0 ml de DMSO y se toma el espectro de C^{13} -NMR en esta solución a 75 MHz, cuyas resonancias pueden interpretarse fácilmente y permiten calcular el grado de saponificación. En la Tabla 3 de los Ejemplos se detallan estos valores como valores experimentales. A partir de las especificaciones del producto de los alcoholes polivinílicos se obtiene una buena correlación entre dichos valores experimentales y los valores conocidos. Estos últimos valores se denominarán en lo sucesivo valores teóricos del grado medio de saponificación y pueden calcularse

fácilmente cuando se utilizan mezclas de alcoholes polivinílicos.

Para la presente invención se utilizan preferiblemente alcoholes polivinílicos con un porcentaje en peso de entre el 50% y el 99,9% en relación con el peso total de los compuestos no volátiles de la capa superior protectora.

5 Según la presente invención, la capa protectora contiene además polivinilpirrolidona en una proporción de entre 0 y 10 partes en peso del alcohol polivinílico utilizado, aunque se prefieren particularmente entre 0 y 3 partes en peso. Más preferiblemente, no se utilizan compuestos de polivinilpirrolidona.

10 Además de alcoholes polivinílicos y polivinilpirrolidona, también pueden añadirse a la capa otros polímeros solubles en agua, tales como óxido de polietileno, gelatina, goma arábica, los polímeros con enlaces de oxígeno con grupos amina alifáticos descritos en el documento EP 352 630 B1, copolímeros de metil vinil éter/anhídrido maleico, ácidos policarboxílicos, copolímeros de óxido de etileno y alcohol polivinílico, hidratos de carbono, hidroxietil celulosa, celulosa ácida, celulosa, ácido poliarílico y mezclas de estos polímeros.

15 Además del alcohol polivinílico y la polivinilpirrolidona de la presente invención y de los polímeros solubles en agua opcionales descritos anteriormente, pueden utilizarse los ingredientes conocidos de capas protectoras.

20 Algunos ejemplos de ingredientes conocidos adecuados para la capa protectora de la presente invención son agentes humectantes de superficie, agentes colorantes, agentes complejantes, polietileniminas y biocidas.

25 La capa protectora debe ser transparente a la luz actínica. Dicha capa es, preferiblemente, homogénea, sustancialmente impermeable al oxígeno, permeable al agua y puede eliminarse por lavado, preferiblemente con las soluciones de revelado convencionales utilizadas para formar un relieve en impresión tras la exposición a modo de imagen de la capa fotosensible. Mientras que dicha capa fotosensible se elimina a modo de imagen, la capa protectora se elimina del área completa del elemento creado. Aunque la eliminación por lavado de la capa protectora puede realizarse en una etapa independiente, también puede llevarse a cabo durante la etapa de revelado.

30 El peso del recubrimiento seco de la capa superior protectora puede medirse por medio del siguiente procedimiento. Se expone una plancha a la luz diurna durante 4 horas. A continuación, la plancha se precalienta hasta una temperatura de entre 104 °C y 127 °C (temperatura medida a través de una tira termosensible Thermax, disponible en el mercado a través de TMC, situada en la parte posterior de la plancha). La plancha se corta hasta obtener un tamaño de 100 mm x 100 mm y se pesa en una balanza analítica con un grado de precisión de 0,01 mg (= Peso A). Posteriormente, la capa superior protectora se elimina por lavado con agua (25 °C) durante 2 minutos. Seguidamente, la plancha se aclara con agua desmineralizada y se seca en un horno a 100 °C. Tras el secado, la plancha se deja enfriar a temperatura ambiente y se determina el peso utilizando la misma balanza analítica descrita anteriormente (= Peso B). El peso del recubrimiento seco de la capa superior protectora se calcula en g/m² utilizando la siguiente fórmula:

40
$$\text{Peso del recubrimiento seco (g/m}^2\text{)} = 100 \times (\text{Peso A} - \text{Peso B})$$

45 La capa protectora puede aplicarse a la capa fotosensible por medio de técnicas conocidas, y la solución de recubrimiento contiene, preferiblemente, agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico. Para optimizar el mojado, la solución de recubrimiento contiene, preferiblemente, hasta un 10% en peso en relación con el contenido sólido de un agente tensioactivo y, particularmente preferiblemente hasta un 5% en peso de dicho agente tensioactivo. Los ejemplos representativos adecuados de agentes tensioactivos comprenden agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos, como los alquilsulfatos sódicos y los alquilsulfonatos sódicos que poseen entre 12 y 18 átomos de carbono. Ejemplos de ellos son dodecilsulfato sódico; N-cetil betaína y C-cetil betaína; alquilaminocarboxilato y alquilaminodicarboxilato; y polietileno glicoles con un peso medio molar de hasta 400.

50 Asimismo, pueden añadirse otras funciones a la capa protectora. Por ejemplo, es posible mejorar la idoneidad de la luz de seguridad sin disminuir la sensibilidad de la capa añadiendo un agente colorante, es decir, un tinte soluble en agua que posea unas excelentes características de transmisión de la luz, que presente una longitud de onda de entre 300 nm y 450 nm, y que absorba la luz con una longitud de onda de 500 nm o superior. Este principio puede adaptarse fácilmente a las diferentes longitudes de onda con el fin de ajustar la distribución de sensibilidad espectral efectiva del precursor de plancha de impresión según las necesidades.

60 La presente invención también hace referencia a un método para la fabricación de una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de generación de un precursor de plancha de impresión de fotopolímero; exposición de dicho precursor de plancha de impresión con un láser con una longitud de onda de emisión de entre 300 nm y 450 nm; calentamiento de la plancha a una temperatura, medida en la parte posterior de la plancha, de entre aproximadamente 90 °C y 150 °C; e eliminación por lavado del recubrimiento protector; y procesamiento del precursor de plancha de impresión en un revelador alcalino acuoso.

65

En una realización preferida del proceso de la presente invención, la exposición se realiza con un láser con una longitud de onda de emisión en el intervalo de entre 380 nm y 430 nm, en particular en el intervalo de entre 390 nm y 420 nm, y la exposición se realiza con una densidad energética (medida en la superficie de la plancha) de 100 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ o inferior.

5 El procesado del precursor de plancha de impresión de la presente invención se lleva a cabo de la forma habitual. Tras la exposición a modo de imagen se realiza una etapa de precalentamiento para mejorar la reticulación de la capa fotosensible. Por lo general, la etapa de precalentamiento va seguida de la etapa de revelado, en la que se eliminan la capa superior completa y la parte no expuesta de la capa fotosensible. La
10 eliminación (la eliminación por lavado) de la capa superior y el revelado de la capa fotosensible pueden realizarse en dos etapas distintas en este orden, pero también pueden realizarse en una sola etapa de manera simultánea. Preferiblemente, la capa superior se elimina por lavado con agua antes de la etapa de revelado. La eliminación por lavado puede realizarse con agua fría, aunque es preferible utilizar agua caliente para acelerar el
15 proceso. Los restos depositados en el soporte tras la etapa de revelado son las partes expuestas y, por tanto, las partes fotopolimerizadas de la capa fotosensible. La solución de revelado utilizada para el revelado de los precursores de plancha de impresión expuestos de la presente invención es, preferiblemente, una solución alcalina acuosa con un pH de al menos 11, particularmente preferiblemente de entre 11,5 y 13,5. La solución de revelado puede contener un pequeño porcentaje, preferiblemente inferior al 5% en peso, de un disolvente orgánico miscible en agua. Para ajustar el pH de la solución se utiliza, preferiblemente, un hidróxido alcalino.

20 Algunos ejemplos de ingredientes adicionales preferidos de la solución de revelado comprenden, solos o en combinación, fosfatos alcalinos, carbonatos alcalinos, bicarbonatos alcalinos, un compuesto amino orgánico, silicatos alcalinos, agentes tamponadores, agentes complejantes, desespumantes, agentes tensioactivos y tintes, si bien los ingredientes adecuados no se limitan a los ejemplos preferidos y pueden utilizarse otros distintos.

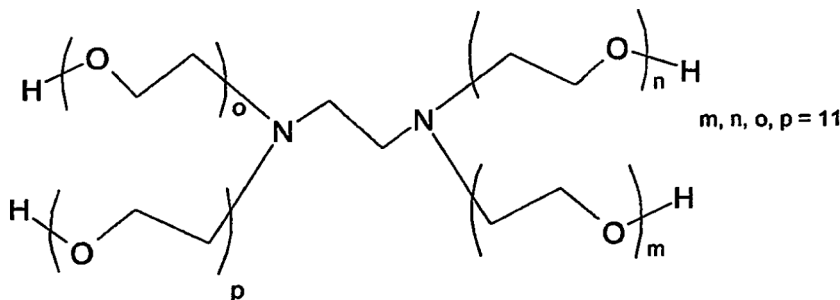
25 El método de revelado utilizado no presenta limitaciones particulares y puede realizarse por inmersión y agitación de la plancha en un revelador eliminando físicamente las partes sin filmar mientras se disuelven en un revelador por medio de, por ejemplo, un cepillo, o rociando un revelador sobre la plancha con el fin de eliminar las partes sin filmar. El tiempo de revelado se selecciona dependiendo del método anterior utilizado, de forma que las partes sin filmar pueden eliminarse adecuadamente, y se realiza opcionalmente en un intervalo de entre 5 segundos y 10 minutos.

30 Tras el revelado, la plancha puede someterse a un tratamiento hidrofílico por medio de, por ejemplo, goma arábiga aplicada opcionalmente sobre la plancha de impresión en función de las necesidades (etapa de engomado).

Ejemplos

Componentes utilizados en los ejemplos:

- 40 (A) Una solución que contiene un 32,4% en peso de un copolímero de metilmetacrilato y un copolímero de ácido metacrílico (relación en peso de metilmetacrilato/ácido metacrílico de 85:15; número de ácido: 110 mg KOH/g) en 2-butanona (viscosidad de 105 mm^2/s a 25 °C).
- 45 (B) Una solución que contiene un 88,2% en peso de un producto de reacción de 1 mol de 2,2,4-trimetilhexametileno diisocianato y 2 moles de hidroxietilmetacrilato (viscosidad de 3,30 mm^2/s a 25 °C).
- (C) Una solución en 2-butanona que contiene un 30,1% en peso de un producto de reacción de 1 mol de hexametileno diisocianato, 1 mol de 2-hidroxietilmetacrilato y 0,5 moles de 2-(2-hidroxietil)-piperidina (viscosidad de 1,7 mm^2/s a 25 °C).
- (D) Sensibilizador (III-I).
- 50 (E) Dispersión de Heliogene Blue D 7490® (9,9% en peso, viscosidad de 7,0 mm^2/s a 25 °C), marca comercial de BASF AG descrita en el documento EP 1072 956.
- (F) 2,2'-bis-(2-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-1,2-bisimidazol.
- (G) 2-mercaptobenzotiazol.
- 55 (H) Edaplan LA 411® (disponible en el mercado a través de Münzig Chemie); 1% en peso en Dowanol PM® (marca registrada de Dow Chemical Company); tensioactivo de silicio.
- (I) 2-butanona.
- (J) Propilenglicol monometil éter (Dowanol PM®, marca registrada de Dow Chemical Company).
- (K) Alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de saponificación del 88% en moles, viscosidad de 4 mPa·s en una solución acuosa del 4% en peso a 20 °C).
- 60 (L) Alcohol polivinílico totalmente hidrolizado (grado de saponificación del 98% en moles, viscosidad de 6 mPa·s en una solución acuosa del 4% en peso a 20 °C).
- (M) Alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de saponificación del 88% en moles, viscosidad de 8 mPa·s en una solución acuosa del 4% en peso a 20 °C).
- (N) Acticide LA1206; biocida disponible en el mercado a través de Thor fabricado a partir de una mezcla de 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona y 2-bromo-2-nitropropanodiol.
- 65 (O) Metolat FC 355 (etilendiamina etoxilada, disponible en el mercado a través de Münzig Chemie):



- 5 (P) Lutensol A8 (90% en peso) (tensioactivo disponible en el mercado a través de BASF)
 (Q) Agua
 (R) Lupasol P (solución acuosa al 50% de polietilenimina, disponible en el mercado a través de BASF)

Ejemplo comparativo 1

10

A) Preparación y aplicación de la capa fotosensible

Se preparó una composición (pp = partes por peso; % en peso = porcentaje en peso) mezclando los ingredientes que se especifican en la Tabla 1. La composición se aplicó sobre una lámina de aluminio corrugada electroquímicamente y oxidada anódicamente cuya superficie se había convertido en hidrófila por medio de un tratamiento con una solución acuosa de ácido polivinilfosfónico (peso del óxido de 3 g/m²) y se secó a 105 °C. El espesor resultante de la capa fue de 1,5 g/m².

15

Tabla 1: composición de la solución de recubrimiento fotosensible

20

Componente	Partes por peso (g)
(A)	181,70
(B)	36,14
(C)	381,23
(D)	10,97
(E)	207,11
(F)	16,58
(G)	0,77
(H)	25,50
(I)	650,07
(J)	1.489,95

B) Preparación y aplicación de la capa superior protectora

Se aplicó una solución acuosa (con un contenido del 4,0% en peso) de la composición descrita en la Tabla 2 sobre la capa fotosensible y se secó durante 2 minutos a 120 °C.

25

Tabla 2: composición del recubrimiento de la capa superior protectora

Componente	Partes por peso (g)
(K)	550,67
(L)	475,82
(M)	237,91
(N)	2,56
(O)	12,11

(P)	1,03
(Q)	30.719,90

La capa superior protectora presentaba un peso del recubrimiento seco de 1,90 g/m².

Evaluación de la latitud de precalentamiento

5

Se filmaron tres planchas con una trama al 40% (110 lpi) a la exposición adecuada, es decir, a la sensibilidad de la plancha (densidad energética mínima para exponer dos grises sólidos [0,3 de densidad óptica] de una escala de grises UGRA 1982). En este ejemplo, la sensibilidad es 26 µJ/cm². La filmación se realizó con una filmadora de planchas violeta experimental (sistema de lecho plano) equipada con un diodo láser violeta que emitía en un intervalo de entre 392 nm y 417 nm. Se emplearon las siguientes condiciones de filmación:

10

Velocidad de escaneado: 1.000 m/s
 Potencia variable de plano de imagen: de 0 a 10,5 mW
 Diámetro de punto: 20 µm
 Direccionalidad: 1.270 dpi

15

Tras la etapa de filmación, la plancha se procesó en una procesadora Agfa VSP85 a una velocidad de 1,2 m/min. Durante el procesado, la plancha se calienta, en primer lugar (etapa de precalentamiento). Posteriormente, la capa superior protectora se elimina por lavado, y la capa fotosensible se procesa en un revelador alcalino acuoso (Agfa EN 231C) a 28 °C. Tras una etapa de enjuagado con agua y engomado, la plancha de impresión está lista para utilizarse.

20

Las tres planchas se procesaron a temperaturas de precalentamiento distintas (T_{precalentamiento}): 99 °C, 104 °C, 116 °C, 121 °C, 127 °C, 138 °C y 143 °C (temperaturas medidas en la parte posterior de la plancha utilizando una tira termosensible). La temperatura en la parte posterior de la plancha se modificó variando la temperatura del calentador cerámico de la procesadora.

25

A continuación, la imagen se inspeccionó visualmente para detectar "asteroides", pequeños defectos de imagen que aparecen en las áreas sin filmar de las tramas al 40% (110 lpi). Cuanto mejor es la latitud de precalentamiento, mayor es la temperatura de precalentamiento máxima sin "asteroides (T_{máx} [sin "asteroides"])). La Tabla 3 recoge los resultados de la inspección visual de cada una de las temperaturas de precalentamiento.

30

Tabla 3: comparación entre la aparición de asteroides y las temperaturas de precalentamiento

	99 °C	104 °C	116 °C	121 °C	127 °C	138 °C	143 °C
Asteroides	No	No	No	Sí	Sí	Sí	Sí

35

De los resultados de la Tabla 3 se desprende que la temperatura de precalentamiento máxima sin "asteroides (T_{máx} [sin "asteroides"])] del ejemplo comparativo es 116 °C.

40

Ejemplos 1 a 4

La preparación del precursor de plancha de impresión fue idéntica a la del ejemplo comparativo 1, salvo por el hecho de que se añadió un estabilizador de radicales a la capa fotosensible. La Tabla 4 detalla las composiciones de la capa fotosensible.

45

Tabla 4: composición de la solución de recubrimiento fotosensible

Componente	Ejemplo 1 Partes por peso (g)	Ejemplo 2 Partes por peso (g)	Ejemplo 3 Partes por peso (g)	Ejemplo 4 Partes por peso (g)
(A)	181,31	180,92	181,31	181,62
(B)	36,14	36,14	36,14	36,14
(C)	381,23	381,23	381,23	381,23
(D)	10,97	10,97	10,97	10,97
(E)	207,11	207,11	207,11	207,11
(F)	16,58	16,58	16,58	16,58

Componente	Ejemplo 1 Partes por peso (g)	Ejemplo 2 Partes por peso (g)	Ejemplo 3 Partes por peso (g)	Ejemplo 4 Partes por peso (g)
(G)	0,77	0,77	0,77	0,77
(H)	25,50	25,50	25,50	25,50
(I)	650,34	651,60	650,34	650,07
(J)	1489,95	1489,95	1489,95	1489,95
(ST-18)	0,13	0,26	-	-
(ST-21)	-	-	0,13	-
(ST-6)	-	-	-	0,03

La latitud de precalentamiento del precursor de plancha de impresión se evaluó de la forma descrita en el ejemplo comparativo 1. Se determinaron tanto la sensibilidad como la T_{máx} (sin "asteroides"). Los resultados se resumen en la Tabla 5.

5

Tabla 5

	Ejemplo comp. 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
sensibilidad ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	26	36	39	35	32
T _{máx} (sin "asteroides")	116 °C	127 °C	127 °C	127 °C	127 °C

Los ejemplos 1 a 4 demuestran que la utilización de compuestos estabilizadores de radicales en la capa fotosensible mejora la latitud de precalentamiento.

10

Ejemplos 5 a 10 y ejemplos comparativos 2 a 4

Preparación y aplicación de la capa fotosensible

15

Se preparó una composición (pp = partes por peso; % en peso = porcentaje en peso) mezclando los ingredientes que se especifican en la Tabla 6. La composición se aplicó sobre una lámina de aluminio corrugada electroquímicamente y oxidada anódicamente cuya superficie se había convertido en hidrófila por medio de un tratamiento con una solución acuosa de ácido polivinilfosfónico (peso del óxido de 3 g/m²) y se secó a 105 °C. El espesor resultante de la capa fue de 1,5 g/m².

20

Tabla 6: composición de la solución de recubrimiento fotosensible

Componente	Partes por peso (g)
(A)	552,37
(B)	109,79
(C)	1147,50
(D)	32,90
(E)	598,83
(F)	49,73
(G)	2,30
(H)	76,50
(I)	1937,38
(J)	452,25
(ST-18)	0,38

Preparación y aplicación de la capa superior protectora

25

Sobre la capa fotosensible se aplicó una solución acuosa (con un contenido del 4,0% en peso) de la composición

descrita en la Tabla 7 y se secó a 120 °C.

Tabla 7: composición del recubrimiento de la capa superior protectora

Componente	Partes por peso (g)
(K)	681,44
(L)	594,77
(M)	297,39
(N)	3,20
(O)	16,00
(P)	16,89
(Q)	38.390,31

5

La capa superior protectora de los ejemplos y los ejemplos comparativos se aplicó en pesos del recubrimiento seco distintos, tal y como se describe en la Tabla 8.

10 La latitud de precalentamiento de los precursores de plancha de impresión se evaluó de la forma descrita en el ejemplo comparativo 1. Se determinaron tanto la sensibilidad como la $T_{m\acute{a}x}$ (sin "asteroides"). Además, la plancha se inspeccionó para detectar defectos, es decir, defectos no endurecidos en un área filmada. Los resultados se resumen en la Tabla 8.

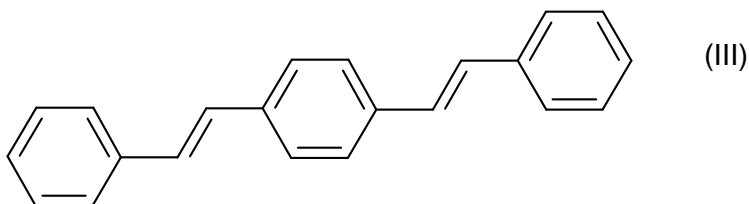
15 **Tabla 8**

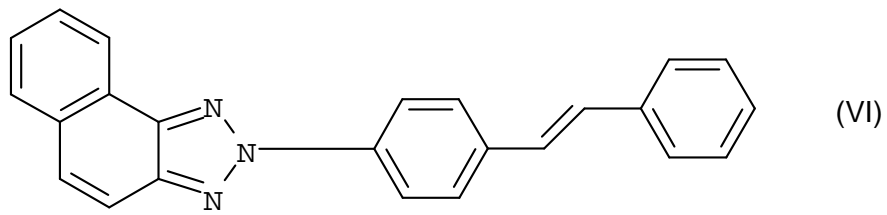
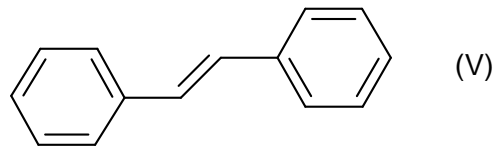
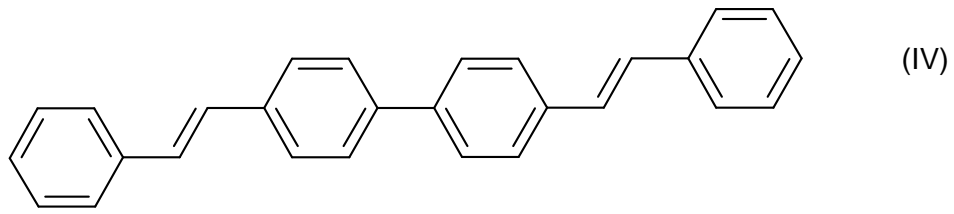
	Ej. comp. 2	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4
peso del recubrimiento seco de la capa protectora (g/m^2)	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25
defectos de imagen	SÍ	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO
sensibilidad ($\mu J/cm^2$)	52	39	39	39	39	39	39	39	39
$T_{m\acute{a}x}$ (sin "asteroides")	143 °C	143 °C	143 °C	143 °C	143 °C	143 °C	127 °C	121 °C	121 °C

20 Los ejemplos demuestran que al reducir el peso del recubrimiento seco por debajo de 2,0 g/m^2 se mejora significativamente la latitud de precalentamiento conforme a la presente invención. Con un peso del recubrimiento seco de 0,25 g/m^2 , las áreas filmadas presentan defectos (áreas no endurecidas en áreas filmadas) y se reduce ligeramente la sensibilidad (es decir, se obtiene un valor superior).

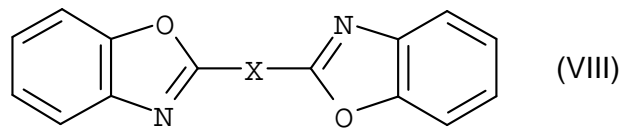
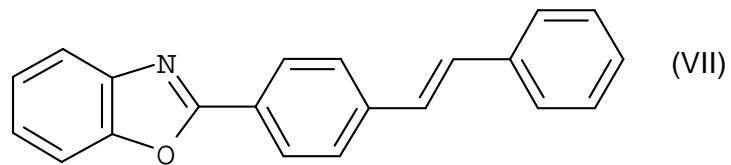
REIVINDICACIONES

- 5 1. Un precursor de plancha de impresión de fotopolímero que comprende, por orden, un recubrimiento fotosensible y un recubrimiento protector sobre un soporte, en el que dicho recubrimiento fotosensible comprende una composición que es fotopolimerizable por absorción de luz y que comprende un aglutinante, un compuesto polimerizable, un estabilizador de radicales, un sensibilizador y un fotoiniciador, que se caracteriza por el hecho de que dicho fotoiniciador es un compuesto de hexaarilbisimidazol y dicha capa protectora presenta un peso del recubrimiento seco de entre 0,5 y menos de 2,0 g/m² y contiene al menos un tipo de alcohol polivinílico con un grado de saponificación inferior al 93% en moles y polivinilpirrolidona en una proporción de entre 0 y 10 partes por peso con respecto al alcohol polivinílico.
- 10 2. Un precursor de plancha de impresión de fotopolímero de la reivindicación 1, en el que dicha capa protectora, con un peso del recubrimiento seco de entre 0,5 y menos de 2,0 g/m², contiene una mezcla de al menos dos tipos de alcohol polivinílico que presentan un grado medio de saponificación total de todos los alcoholes polivinílicos inferior al 93% en moles y polivinilpirrolidona en una proporción de entre 0 y 10 partes por peso con respecto a los alcoholes polivinílicos.
- 15 3. Un precursor de plancha de impresión de fotopolímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho estabilizador de radicales es un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en fenoles, fosfitos orgánicos, fosfonitos orgánicos, aminas, hidroxilaminas, lactonas, hidroquinonas, compuestos de azufre divalentes y agentes complejantes de metales, y en el que los fenoles comprenden compuestos mono-, di- y trihidroxifenilo.
- 20 4. Un precursor de plancha de impresión de fotopolímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho estabilizador de radicales es un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en fenoles impedidos, hidroquinonas O-alquiladas, fosfitos orgánicos, fosfonitos orgánicos, aminas aromáticas, aminas impedidas, dialquilhidroxilaminas, benzofuranonas y dialquil tioldipropionatos.
- 25 5. Un precursor de plancha de impresión de fotopolímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho aglutinante es un copolímero que contiene unidades monoméricas de un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o un ácido dicarboxílico α,β -insaturado.
- 30 6. Un precursor de plancha de impresión de fotopolímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha composición comprende además un compuesto metacrilato o alquimetacrilato polifuncional como agente reticulante.
- 35 7. Un precursor de plancha de impresión de fotopolímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho compuesto polimerizable contiene un grupo uretano y/o un grupo urea y/o un grupo amino terciario.
- 40 8. Un precursor de plancha de impresión de fotopolímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha composición comprende además un agente de transferencia de cadena de radicales.
- 45 9. Un precursor de plancha de impresión de fotopolímero de la reivindicación 8, en el que dicho agente de transferencia de cadena de radicales es un compuesto que contiene azufre.
- 50 10. Un precursor de plancha de impresión de fotopolímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho sensibilizador presenta una solubilidad en metil etil cetona de al menos 15 g/kg.
- 55 11. Un precursor de plancha de impresión de fotopolímero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho sensibilizador es un agente abrillantador óptico.
12. Un precursor de plancha de impresión de fotopolímero de la reivindicación 11, en el que dicho agente abrillantador óptico posee una estructura que se ajusta a una de las siguientes fórmulas:

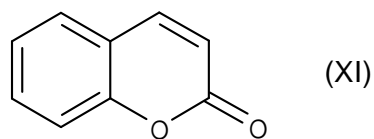
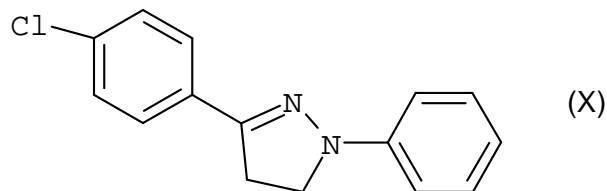
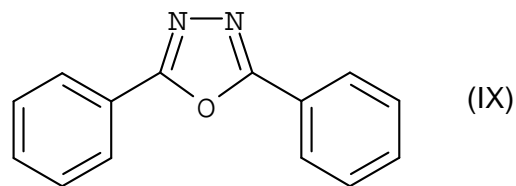




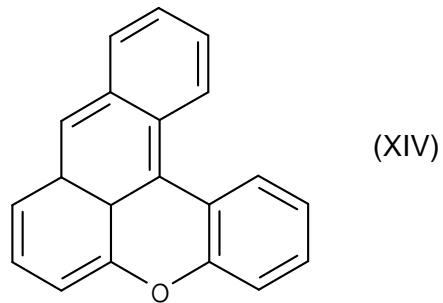
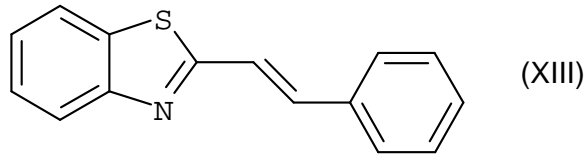
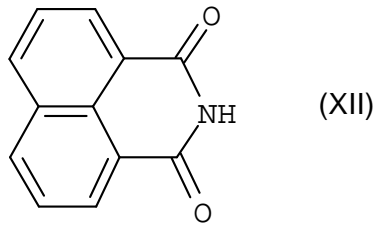
5



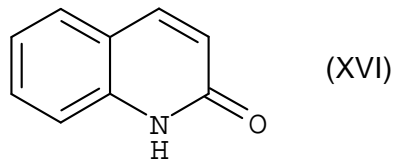
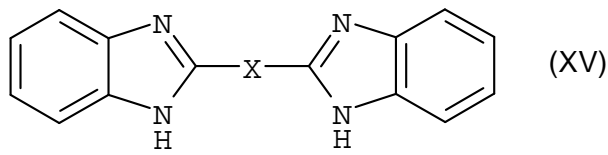
10



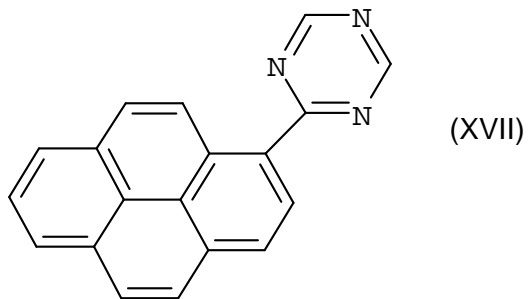
15



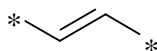
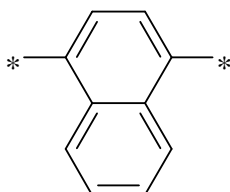
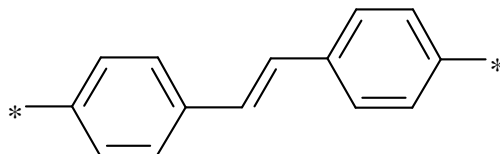
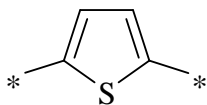
5



10



en la que X es uno de los siguientes grupos y * denota la posición de unión en las fórmulas anteriores:



y en la que uno o más de los anillos en cada una de las anteriores fórmulas (III) a (XVII) puede ser sustituido independientemente por uno o más grupos seleccionados de entre alquilo, alcoxi, alquilcarbonilo, alcocarbonilo, aciloxi, carboxilo, nitrilo, amino, hidroxilo, alquilsulfonilo y aminosulfonilo.

- 5 13. Un método para la fabricación de una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas siguientes :
- 10 - proporcionar un precursor de plancha de impresión de fotopolímero, como el que se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores;
- exponer dicho precursor de plancha de impresión a un láser con una longitud de onda de emisión en el intervalo de entre 300 nm y 450 nm;
- 15 - calentar la plancha a una temperatura, medida en la parte posterior de la plancha, de entre aproximadamente 90 °C y 150 °C;
- eliminar por lavado del recubrimiento protector; y
- procesar el precursor de plancha de impresión en un revelador alcalino acuoso.
14. Un método de la reivindicación 13, en el que dicho precursor de plancha de impresión se expone con un láser con una longitud de onda de emisión en el intervalo de entre 380 nm y 430 nm.
- 20 15. Un método de cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, en el que dicho precursor de plancha de impresión se expone a una densidad energética, medida en la superficie de la plancha, de 100 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ o inferior.