

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 017**

51 Int. Cl.:

B41C 1/10

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2009 E 09158692 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 2243628**

54 Título: **Método de fabricación de planchas de impresión litográfica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.02.2013

73 Titular/es:

**AGFA GRAPHICS N.V. (100.0%)
IP Department 3622 Septestraat 27
2640 Mortsel, BE**

72 Inventor/es:

**LOCCUFIER, JOHAN;
CALLANT, PAUL;
LENAERTS, JENS y
VAN SEVEREN, INEKE**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 396 017 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

Método de fabricación de planchas de impresión litográfica

5 CAMPO DE LA INVENCION

La invención hace referencia a un método de fabricación de un precursor de plancha de impresión litográfica negativa termosensible.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Muchas solicitudes de patente describen precursores de plancha de impresión negativos termosensibles que comprenden partículas de polímero termoplásticas cuyo mecanismo de formación de imagen está basado en la coalescencia o la coagulación de las partículas de polímero. Por ejemplo en los documentos EP-A 770 494, EP-A 770 495, EP-A 770 496 y EP-A 770 497 se describen precursores de plancha de impresión que comprenden partículas termoplásticas que se procesan, tras la exposición, en prensa ("on press") suministrando tinta y/o una solución de mojado.

20 En los documentos EP-A 1 342 568 y WO 2006/037716 se describe un método de fabricación de una plancha impresión litográfica en el que un precursor que comprende partículas termoplásticas se procesa, tras la exposición, en una solución de goma. En los documentos EP-A 1 614 539 y EP-A 1 614 540 se describe un método de fabricación de una plancha impresión litográfica en el que un precursor que comprende partículas termoplásticas se procesa, tras la exposición, en una solución alcalina.

25 En los documentos EP-A 1 736 312 y EP-A 1 910 082 se describen precursores de plancha de impresión litográfica que comprenden partículas termoplásticas y un tinte absorbente de rayos infrarrojos, en el que el tinte absorbente de rayos infrarrojos es capaz de formar una imagen directamente visible por exposición a radiación infrarroja.

30 En los documentos EP-A 1 859 935 y EP-A 1 859 936 se describe un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende partículas termoplásticas que tienen un tamaño de partícula medio de entre 10 y 40 nm y en el que la cantidad del tinte absorbente de rayos infrarrojos se ajusta en función del tamaño de partícula de las partículas de polímero.

35 El documento WO 2006/005688 describe un método para fabricar un precursor de plancha de impresión litográfico negativo termosensible que comprende un recubrimiento que incluye un producto DQ - en el que Q es un compuesto nucleófilo y D es un tinte seleccionado de entre la lista que consiste en tintes de di- o triarilmetano, tintes de cianina, tintes de estirilo y tintes de meroestirilo - que tiene una densidad óptica con luz blanca que es inferior a la densidad óptica con luz blanca del tinte D1 y en el que el producto de interacción DQ es capaz de liberar al menos parcialmente un tinte directamente tras la exposición a luz infrarroja o calor, formando así una imagen visible en dicho recubrimiento.

45 En el documento WO-A-2010/031758 se describe un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende partículas de polímero termoplásticas y un tinte absorbente de rayos infrarrojos, caracterizado por el hecho de que el tinte contiene un sustituyente seleccionado de entre bromo y yodo. Se ha observado que un inconveniente de los precursores que comprenden tintes absorbentes de rayos infrarrojos conocidos podría ser una estabilidad deficiente al almacenarlos en condiciones de luz del día. Parece que los tintes absorbentes de rayos infrarrojos podrían estar sometidos a un deterioro por oxidación y/o inducido por la luz cuando los precursores se almacenan en condiciones de luz del día. Esta inestabilidad puede resultar en una pérdida de sensibilidad, un empeoramiento del comportamiento de limpieza, es decir, de la eliminación de las áreas sin imagen durante el revelado, y un cambio de color en el precursor. Estos fenómenos pueden tomarse más pronunciados cuando el almacenamiento en condiciones de luz del día es prolongado. La exposición a la luz del día puede darse, por ejemplo, en el precursor colocado en la parte superior de una pila de precursores cargados en una filmadora. Se ha observado que, cuando se reanuda el proceso de fabricación de planchas, por ejemplo, tras un par de días, las propiedades litográficas del precursor colocado en la parte superior de una pila de precursores pueden haber variado con respecto a las propiedades del resto de precursores de la pila. En este caso, es posible que sea necesario volver a fabricar la plancha de impresión, lo que resultaría en una pérdida de productividad en el emplazamiento del cliente.

50 En el documento EP-A-2 072 570 se describen precursores de plancha de impresión litográfica que comprenden partículas de polímero termoplásticas y tintes absorbentes de rayos infrarrojos que comprenden un elemento estructural central específico y que se caracterizan por presentar una estabilidad mejorada en el almacenamiento.

65 La adición de estabilizadores es otra estrategia para optimizar la estabilidad de los tintes absorbentes de rayos infrarrojos con respecto al deterioro por oxidación y/o inducido por la luz. La literatura recoge numerosos tipos de estabilizadores para mejorar la resistencia a la luz y la estabilidad a la oxidación de los tintes. Suelen emplearse de modo general los agentes absorbentes de rayos ultravioleta, los fotoestabilizadores de amina con impedimentos estéricos, es decir los compuestos HALS, y diferentes tipos de antioxidantes. Los agentes absorbentes de rayos

ultravioletas más comunes son 2-hidroxil benzofenonas, 2-hidroxifenil benzotriazoles, 2-hidroxifenil triazina, derivados de bis oxalil amida y derivados de cinamato. Los compuestos HALS más comunes son derivados de 2,2,6,6-tetrametil piperidina y los radicales de piperiniloxi correspondientes absorbentes de radiación infrarroja. Los antioxidantes más comunes pueden seleccionarse de entre fenoles estéricamente impedidos, tocoferoles, derivados de catecol, derivados de hidroquinona, ésteres del ácido gálico, hidrazidas, hidroxilaminas, ácidos hidroxámicos, fosfitos, tioéteres y reductonas, como el ácido ascórbico y sus derivados.

En el documento EP-A 1 910 082 se describe el uso de ácidos carboxílicos específicos con el fin de mejorar la estabilidad a la luz del día de precursores de plancha de impresión que comprenden tintes absorbentes de rayos infrarrojos específicos y partículas termoplásticas hidrófobas. La fenilglicina se describe como especialmente preferida.

En los documentos EP-A 1 974 911 y EP-A 1 974 912 se describe el uso de derivados de ácido ascórbico o eritórbito en precursores de plancha de impresión litográficos que comprenden un tinte absorbente de rayos infrarrojos y partículas termoplásticas hidrófobas.

Sin embargo, la adición de estos estabilizadores a un precursor de plancha de impresión litográfica podría provocar un empeoramiento inaceptable de las propiedades litográficas, especialmente un empeoramiento de la sensibilidad de los precursores de plancha de impresión. Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de contar con estabilizadores más optimizados para mejorar la estabilidad durante el almacenamiento y la estabilidad a la luz de los precursores de plancha de impresión litográficos termosensibles sin afectar de manera adversa al resto de sus propiedades litográficas.

RESUMEN DE LA INVENCION

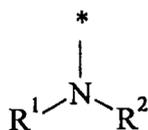
Un objeto de la presente invención es proporcionar precursores de plancha de impresión litográfica que comprenden partículas termoplásticas y un tinte absorbente de rayos infrarrojos, en el que precursor tiene una estabilidad mejorada a la luz del día.

El objeto de la presente invención se realiza utilizando un precursor de plancha de impresión litográfica según la reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes se describen realizaciones preferidas de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Estabilizadores fenólicos

Se ha descubierto que el objeto de la presente invención se realiza proporcionando un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende un recubrimiento aplicado sobre un soporte que tiene una superficie hidrófila, en el que el recubrimiento contiene partículas termoplásticas y un tinte absorbente de rayos infrarrojos, caracterizado por el hecho de que el recubrimiento comprende además un compuesto fenólico que contiene un anillo fenólico, en el que el anillo fenólico tiene al menos un sustituyente según la Fórmula I y sustituyentes adicionales opcionales que tienen un valor de Hammett sigma para (σ_p) máximo de 0,3,



Fórmula I

en la que

* es una posición de enlace al anillo aromático del compuesto fenólico, R^1 y R^2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alqueno opcionalmente sustituido, un grupo alquino opcionalmente sustituido, un grupo alcarilo opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido y un grupo arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido,

R^1 y R^2 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 8 miembros, con la condición de que R^1 y R^2 son unidos a N a través de un enlace carbono-nitrógeno, cualquier de R^1 y R^2 junto con N y el anillo fenólico pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 ó 6 miembros.

Preferiblemente, el compuesto fenólico se selecciona de entre el grupo que consiste en un fenol, un naftol y un indol hidroxi-sustituido.

5 Un anillo fenólico utilizado en la presente invención se define como un anillo aromático carbocíclico sustituido al menos por un grupo hidroxilo. El anillo fenólico puede además ser sustituido o fusionado al anillo. Sin embargo, los sustituyentes adicionales opcionales tienen un valor de Hammett sigma para (σ_p) (es decir, el valor σ de los sustituyentes adicionales opcionales cuando se sitúan en posición para con respecto al grupo hidroxilo sobre el anillo fenólico) máximo de 0,3. Los sustituyentes que tienen un valor de Hammett sigma para (σ_p) superior a 0,3 son típicamente ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas, aldehídos o incluso grupos aceptores de electrones más fuertes. Los sustituyentes preferidos que tienen un valor de Hammett sigma para (σ_p) máximo de 0,3 se seleccionan de entre el grupo que consiste en un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, un tioéter, un grupo amino y un grupo hidroxilo.

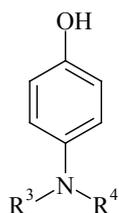
10 Una selección de valores σ_p de diversos sustituyentes se enumera a continuación (de J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4^a edición, Wiley Interscience, ISBN0-471-60180-2, p. 280 y *International Journal of Molecular Sciences*, 2005, 6, p. 45-51).

15

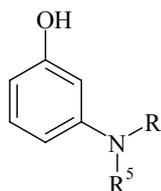
Sustituyente	σ_p
O ⁻	-0,81
NMe ₂	-0,63
NH ₂	-0,57
OH	-0,38
OMe	-0,28
CMe ₃	-0,15
Me	-0,14
H	0
Ph	0,05
COO ⁻	0,11
F	0,15
Cl	0,24
Br	0,26
I	0,28
N=N-Ph	0,34
CHO	0,43
COOH	0,44
COOR	0,44
COMe	0,47
CF ₃	0,53
NH ₃ ⁺	0,6
CN	0,7
SO ₂ Me	0,73
NO ₂	0,81
N ⁺ Me ₃	0,82
NN ⁺	1,93

Otros valores σ_p se encuentran en Chapman and Shorter, *Correlation Analysis in Chemistry, Recent Advances*, Plenum, New York, 1978, p. 439-540.

20 Los compuestos fenólicos particularmente preferidos utilizados en la presente invención se representan por las Fórmulas II o III.

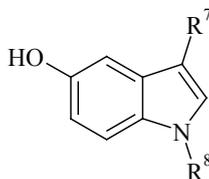


Fórmula II



Fórmula III

- 5 en las que cualquier de R³ a R⁶ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alquenilo opcionalmente sustituido, un grupo alquinilo opcionalmente sustituido, un grupo alcarilo opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido y un grupo arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido,
- 10 R³ y R⁴ y R⁵ y R⁶ pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 8 miembros, con la condición de que cualquier de R³ a R⁶ es unido al átomo de nitrógeno a través de un enlace carbono-nitrógeno, cualquier de R³ a R⁶ junto con N y el anillo fenólico pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 ó 6 miembros.
- 15 En otra realización preferida, el compuesto fenólico utilizado en la presente invención corresponde a la Fórmula IV :



Fórmula IV

- 20 en la que R⁷ y R⁸ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alquenilo opcionalmente sustituido, un grupo alquinilo opcionalmente sustituido, un grupo alcarilo opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido y un grupo arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido.

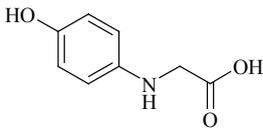
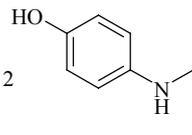
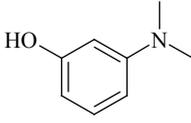
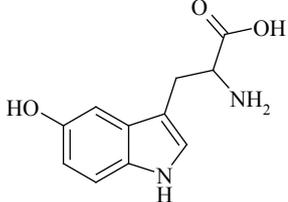
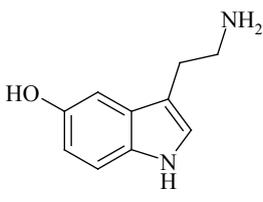
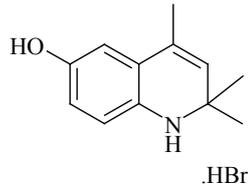
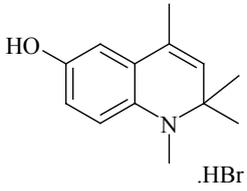
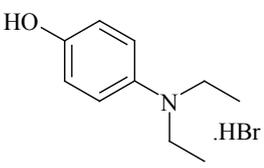
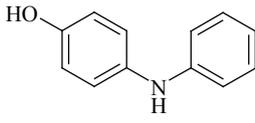
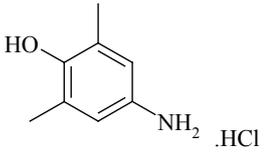
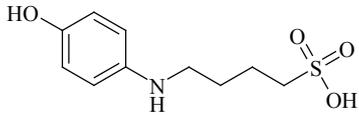
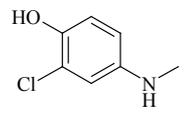
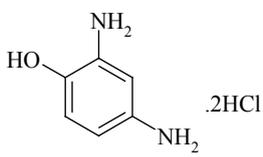
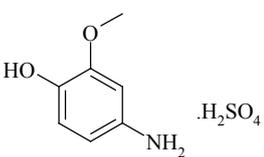
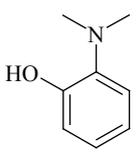
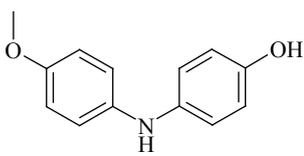
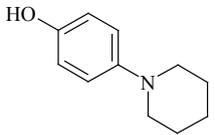
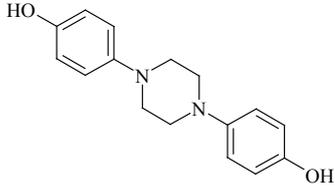
Los estabilizadores fenólicos utilizados en la presente invención se añaden preferiblemente como ingredientes adicionales a la solución de recubrimiento del precursor. Sin embargo, los estabilizadores fenólicos también pueden enlazarse, por ejemplo químicamente mediante un enlace covalente, a otros ingredientes contenidos en la composición del precursor, tales como por ejemplo el tinte absorbente de rayos infrarrojos o el tinte de contraste.

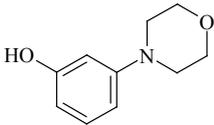
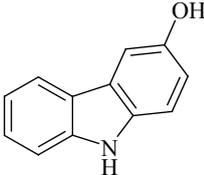
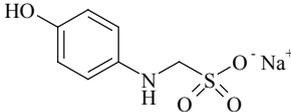
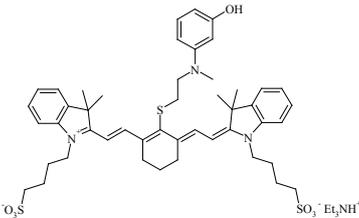
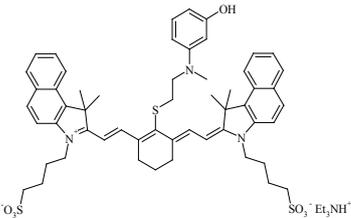
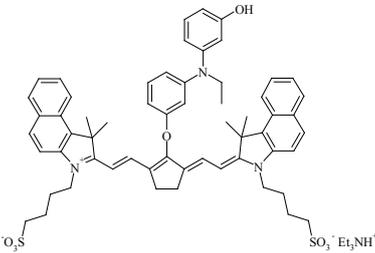
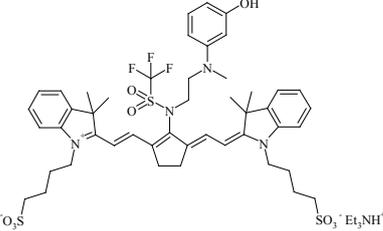
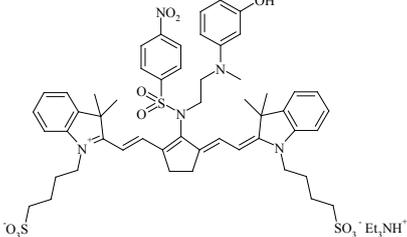
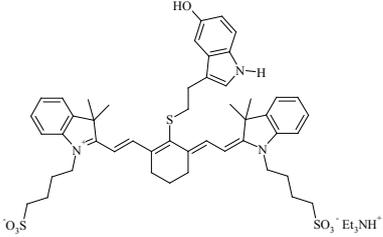
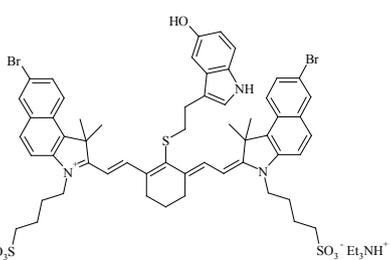
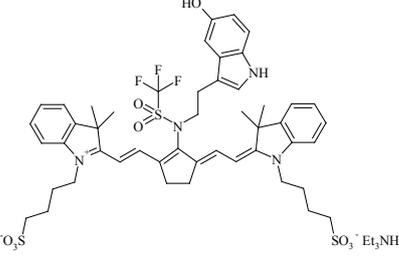
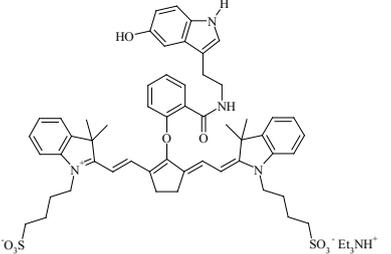
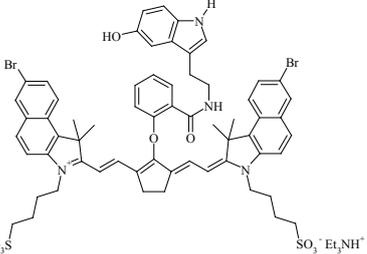
Preferiblemente, los estabilizadores fenólicos se añaden como solución acuosa a la solución de recubrimiento del precursor. En función del tipo particular de compuesto utilizado, puede utilizarse una solución acuosa alcalina o una mezcla de agua/alcohol para disolver los estabilizadores. Cuando la solubilidad de los estabilizadores fenólicos es insuficiente o cuando la estabilidad de la solución es insatisfactoria, puede utilizarse una solución que contiene ambos estabilizadores fenólicos y un compuesto que comprende al menos un grupo ácido fosfónico o al menos un grupo ácido fosfórico o una sal de los mismos, tal y como se describe en el documento WO 2007/045515.

Se ha observado que, cuando se prepara la solución de recubrimiento del precursor, la adición de la solución de los estabilizadores fenólicos puede influir en la estabilidad coloidal de la solución de recubrimiento en función de la secuencia de adición de todos los ingredientes. Se ha observado que la estabilidad coloidal de la solución de recubrimiento puede mejorarse al añadir la solución de los estabilizadores fenólicos antes de o tras la adición de las partículas de polímero a la solución de recubrimiento, en función del tipo de los estabilizadores fenólicos utilizados. Con el fin de mejorar la estabilidad coloidal de la solución de recubrimiento, puede resultar ventajoso usar estabilizadores químicamente enlazados a otro ingrediente del recubrimiento, tal como al tinte absorbente de rayos infrarrojos o al tinte de contraste.

En la Tabla 1 se enumeran ejemplos de estabilizadores utilizados en la presente invención.

Tabla 1

	ST-01	2  .H ₂ SO ₄	ST-02
	ST-03		ST-04
	ST-05		ST-06
	ST-07		ST-08
	ST-09		ST-10
	ST-11		ST-12
	ST-13		ST-14
	ST-15		ST-16
	ST-17		ST-18

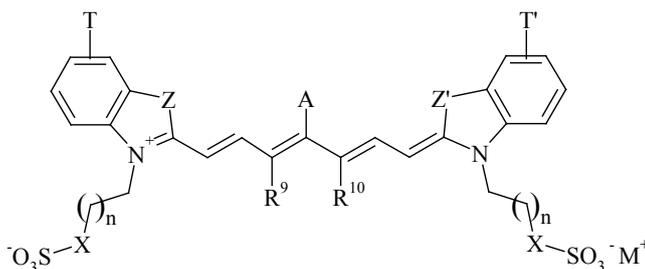
	<p>ST-19</p>		<p>ST-20</p>
	<p>ST-21</p>		<p>ST-22</p>
	<p>ST-23</p>		<p>ST-24</p>
	<p>ST-25</p>		<p>ST-26</p>
	<p>ST-27</p>		<p>ST-28</p>
	<p>ST-29</p>		<p>ST-30</p>
	<p>ST-31</p>		<p>ST-32</p>

	<p>ST-33</p>		<p>ST-34</p>
	<p>ST-35</p>		<p>ST-36</p>
	<p>ST-37</p>		<p>ST-38</p>
	<p>ST-39</p>		<p>ST-40</p>
	<p>ST-41</p>		<p>ST-42</p>

Tintes absorbentes de rayos infrarrojos

- 5 El recubrimiento contiene un tinte que absorbe la radiación infrarroja (IR) y convierte la energía absorbida en calor. También se refiere a estos tintes como tintes absorbentes de rayos infrarrojos. Los tintes absorbentes de rayos infrarrojos preferidos son tintes de cianina, tintes de merocianina, tintes de indoanilina, tintes de oxonol, tintes de pirilio y tintes de squarilio. Los tintes absorbentes de rayos infrarrojos son compatibles con agua, lo más preferiblemente solubles en agua. Se prefieren particularmente los tintes de cianina. En el documento EP-A 1 142 707, párrafo [143], se describen ejemplos de estos tintes de cianina.
- 10 Otros tintes absorbentes de radiación infrarroja preferidos se describen en los documentos EP-A 1 614 541 (página 20 línea 25 a página 44 línea 29) y EP-A 1 736 312 (párrafos [0008] a [0021]) y EP-A 1 910 082.
- 15 En el documento WO 2010/0317758 se describen tintes absorbentes de radiación infrarroja preferidos particulares que aumentan la sensibilidad. En la presente solicitud se describen tintes absorbentes de radiación infrarroja que contienen un sustituyente seleccionado de entre bromo y yodo. Entre los tintes absorbentes de radiación infrarroja

que contienen un sustituyente seleccionado de entre bromo y yodo se prefieren los que tienen una estructura según la Fórmula V :



5

Fórmula V

en la que

Z y Z' representan -S-, -CR^aR^b- o -CH=CH-

10 A representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, aralquilo o arilo opcionalmente sustituido, un átomo de halógeno, -OR^c, -SR^d, -SO₂R^e, -NR^fR^g, -NR^h(SO₂Rⁱ) o -NR^j(CO₂R^k), en los que R^c representa un grupo arilo opcionalmente sustituido, R^d representa un grupo alquilo, aralquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, R^e representa un grupo alquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, R^f representa un grupo alquilo, aralquilo o arilo opcionalmente sustituido, R^g representa un grupo arilo opcionalmente sustituido, R^h representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido, Rⁱ representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido o -NRⁱ¹Rⁱ² en el que Rⁱ¹ y Rⁱ² representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido, y R^j representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido,

15

T y T' representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, alcoxi, ciano, -CO₂R^k, -CONR^lR^m, -SO₂Rⁿ, -SO₂NR^oR^p o un anillo benzo fusionado en los que R^l y R^m representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido, Rⁿ representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido y R^o y R^p representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido,

20

R^q y R¹⁰ representan los átomos necesarios para formar un anillo,

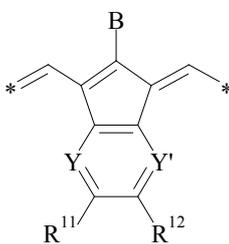
n representa un número entero de 0 a 3,

X representa -CH₂-, -O- o -S-,

25 M⁺ representa un contra-ion para compensar la carga.

Otros tintes absorbentes de radiación infrarroja preferidos son los descritos en el documento EP 2 072 570. Tal como, este tipo de tintes absorbentes de radiación infrarroja es menos sensible al deterioro por oxidación y/o inducido por la luz. En combinación con los estabilizadores fenólicos de la presente invención, se mejora aún más la estabilidad de estos tintes en precursores de plancha de impresión litográfica. Los tintes absorbentes de radiación infrarroja descritos en el documento EP-A-2 072 570 comprenden un elemento estructural según la Fórmula VI :

30



35

Fórmula VI

en la que

B representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo orgánico monovalente,

Y y Y' representan independientemente -CH- o -N-,

40 R¹¹ y R¹² representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido o representan los átomos necesarios para formar un anillo,

* representa las posiciones de enlace al resto de la molécula.

Preferiblemente, la cantidad del tinte absorbente de rayos infrarrojos es de al menos 6% en peso, más preferiblemente de al menos 8% en peso, con respecto al peso total de los ingredientes de la capa registradora de imagen.

45

Tal y como se describe en el documento EP-A 1 859 936, puede ajustarse la cantidad de tinte absorbente de rayos infrarrojos en función del tamaño de partícula de las partículas termoplásticas.

Partículas termoplásticas

Las partículas termoplásticas tienen un diámetro de partícula medio de entre 10 nm y 200 nm, preferiblemente de entre 15 y 150 nm, más preferiblemente de entre 20 y 75 nm, lo más preferiblemente de entre 25 nm y 50 nm. Por el diámetro de partícula medio a lo cual se refiere en las reivindicaciones y en la descripción de esta solicitud se entiende el diámetro de partícula medio medido mediante espectroscopia de correlación de fotones, también denominada dispersión de luz casi elástica o dispersión de luz dinámica, salvo que se especifique otra cosa. Las mediciones se llevaron a cabo aplicando el procedimiento según la norma ISO 13321 (1ª edición, 1996-07-01) mediante un analizador de tipo Brookhaven BI-90, comercialmente disponible a través de Brookhaven Instrument Company, Holtsville, NY, USA.

Preferiblemente, la cantidad de partículas de polímero termoplásticas es de al menos 50% en peso, más preferiblemente de al menos 60% en peso, lo más preferiblemente de al menos 70% en peso con respecto al peso total de todos los ingredientes en la capa registradora de imagen.

En los documentos EP 1 914 068 (párrafos [0030] y [0031]) y WO 2010/031 758 se describen partículas de polímero termoplásticas preferidas y la preparación de las mismas.

Aglutinante

La capa registradora de imagen puede contener además un aglutinante hidrófilo. Ejemplos de aglutinantes hidrófilos adecuados son homopolímeros y copolímeros de alcohol vinílico, (met)acrilamida, (met)acrilamida de metilol, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de hidroxietilo, copolímeros de anhídrido maleico /vinil metil éter, copolímeros de ácido (met)acrílico o alcohol vinílico con ácido estireno-sulfónico. Preferiblemente, el aglutinante hidrófilo comprende alcohol polivinílico o ácido poliacrílico.

La cantidad de aglutinante hidrófilo puede encontrarse entre el 2% en peso y el 30% en peso, preferiblemente entre el 2% en peso y el 20% en peso, más preferiblemente entre el 3% en peso y el 10% en peso con respecto al peso total de todos los ingredientes de la capa registradora de imagen. La cantidad de las partículas de polímero termoplásticas hidrófobas, con respecto al peso del aglutinante, se encuentra preferiblemente entre 8 y 25, más preferiblemente entre 10 y 22, lo más preferiblemente entre 12 y 20.

Tintes de contraste

El recubrimiento puede contener colorantes, tales como tintes o pigmentos, que aportan un color visible al recubrimiento y que permanecen en las áreas expuestas del recubrimiento tras la etapa de revelado. A continuación, las áreas que no se han eliminado durante la etapa de revelado, forman una imagen visible sobre la plancha de impresión que posibilita examinar la imagen litográfica en la plancha de impresión revelada. Algunos ejemplos típicos de estos tintes de contraste son los tintes de tri- o diarilmetano amino-sustituídos. En una realización preferida, se utilizan tintes de tri- o diarilmetano aniónicos. También son interesantes los tintes que, combinados con aditivos específicos, colorean solo ligeramente el recubrimiento pero se convierten en intensamente coloreados tras la exposición, tal y como se describe en, por ejemplo, el documento WO2006/005688. En el documento EP-A 1 914 069 se describen otros tintes de contraste preferidos.

Tintes de contraste típicos pueden combinarse con o incluso puede sustituirse por tintes absorbentes de rayos infrarrojos capaces de formar un color visible tras la exposición a radiación infrarroja, como los descritos en los documentos EP-A 1 736 312 y EP-A 1 910 082.

Otros ingredientes

Opcionalmente, el recubrimiento puede contener además ingredientes adicionales. Estos ingredientes pueden estar presentes en la capa registradora de imagen, es decir la capa que comprende las partículas termoplásticas, o en otra capa opcional. Por ejemplo, aglutinantes adicionales, partículas de polímero como los agentes mateantes y los espaciadores, tensoactivos como perfluoro-tensoactivos, partículas de dióxido de silicón o titanio, inhibidores de revelado, aceleradores de revelado, colorantes, agentes complejantes de metales que son componentes generalmente conocidos en los recubrimientos litográficos.

Preferiblemente, la capa registradora de imagen comprende un compuesto orgánico, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto orgánico comprende al menos un grupo ácido fosfónico o al menos un grupo ácido fosfórico o una sal de los mismos, tal y como se describe en el documento WO2007/045515.

Recubrimiento

El recubrimiento del precursor de plancha de impresión litográfica, aplicado sobre el soporte que tiene una superficie hidrófila, comprende una capa registradora de imagen y capas adicionales opcionales. La capa registradora de imagen comprende partículas de polímero termoplásticas.

5 Puede aplicarse opcionalmente una capa protectora sobre la capa registradora de imagen. La capa protectora comprende por lo general al menos un aglutinante polimérico soluble en agua, como el alcohol polivinílico, la polivinilpirrolidona, los acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, la gelatina, los carbohidratos o la hidroxietilcelulosa. La capa protectora puede contener cantidades pequeñas, es decir, inferiores al 5% en peso, de disolventes orgánicos.

10 Los tintes absorbentes de rayos infrarrojos y los estabilizadores fenólicos de la presente invención mencionados anteriormente pueden estar presentes en la capa registradora de imagen o en la capa protectora o en ambas capas.

El espesor de la capa protectora no está particularmente limitado, pero preferiblemente es de hasta 5,0 μm , más preferiblemente de 0,05 a 3,0 μm y lo más preferiblemente de 0,10 a 1,0 μm .

15 El recubrimiento puede contener además otra(s) capa(s) adicional(es), como por ejemplo una capa promotora de adhesión, situada entre la capa registradora de imagen y el soporte.

20 El recubrimiento puede aplicarse sobre el soporte por medio de cualquier técnica de recubrimiento conocida por los expertos en la técnica. Tras la etapa de recubrimiento, se secó (secaron) la(s) capa(s) aplicada(s), como se conoce comúnmente por los expertos en la técnica. Durante el secado del recubrimiento, en particular la capa registradora de imagen, es preferible mantener la temperatura, medida como la temperatura de recubrimiento húmedo, inferior a 45°C, más preferiblemente inferior a 40°C, lo más preferiblemente inferior a 35°C y mantener la temperatura, medida como la temperatura de recubrimiento seco, inferior a 90°C, más preferiblemente inferior a 60°C.

25 Soporte

El soporte del precursor de plancha de impresión litográfica tiene una superficie hidrófila o está provisto de una capa hidrófila.

30 En una realización de la invención, el soporte es un soporte de aluminio granulado y anodizado. Soportes de aluminio granulado y anodizados preferidos se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 1 914 069 (párrafos [0059] a [0062]). Preferiblemente, un soporte de aluminio granulado y anodizado se somete a un tratamiento de hidrofiliación, un llamado tratamiento post-anódico, con, por ejemplo, ácido polivinilfosfónico. Sin embargo, puede ser preferible utilizar un soporte de aluminio granulado y anodizado que no se ha sometido a un tratamiento post-anódico, por ejemplo cuando el precursor expuesto se procesará en una solución alcalina. En el documento EP 1 356 926 se describe un sustrato de aluminio preferido que se caracteriza por una rugosidad media aritmética con respecto a la línea central R_a inferior a 0,45. Según otra realización, el soporte también puede ser un soporte flexible que está provisto de una capa hidrófila. El soporte flexible es, por ejemplo, papel, una película de plástico, aluminio delgado o un laminado de los mismos. Ejemplos preferidos de una película de plástico son una película de polietilentereftalato, una película de polietilenaftalato, una película de acetato de celulosa, una película de poliestireno, una película de policarbonato, etc. El soporte de la película de plástico puede ser opaco o transparente. En los documentos EP-A 601 240, GB 1 419 512, FR 2 300 354, US 3 971 660, US 4 284 705, EP 1 614 538, EP 1 564 020 y US 2006/0019196 se describen ejemplos particulares de capas hidrófilas adecuadas que pueden aplicarse sobre un soporte flexible para uso de acuerdo con la presente invención.

45 Exposición

50 Preferiblemente, el precursor de plancha de impresión se expone a modo de imagen mediante radiación infrarroja, preferiblemente radiación infrarroja cercana. La radiación infrarroja se convierte en calor por medio de un tinte absorbente de rayos infrarrojos, tal y como se describe anteriormente. Preferiblemente, el precursor de plancha de impresión litográfica termosensible de la presente invención no es sensible a la radiación visible. Lo más preferiblemente, el recubrimiento no es sensible a la luz del día ambiental, es decir a la luz visible (400 - 750 nm) y a la radiación infrarroja cercana (300 - 400 nm), a una intensidad y un tiempo de exposición que corresponden a condiciones de operación normales de manera que el material puede manipularse sin la necesidad de un entorno de luz de seguridad. Los precursores de plancha de impresión de la presente invención pueden exponerse a radiación infrarroja mediante, por ejemplo, LEDs o un láser infrarrojo. Preferiblemente, se utilizan láseres que emiten radiación infrarroja cercana con una longitud de onda en el intervalo de entre alrededor de 700 hasta alrededor de 1.500 nm, tal como un diodo láser semiconductor, un láser Nd:YAG o un láser Nd:YLF. Lo más preferiblemente, se utiliza un láser que emita en el intervalo de entre 780 y 830 nm. En una realización preferida de la presente invención, se obtiene una imagen litográfica útil exponiendo, a modo de imagen, el precursor de plancha de impresión a radiación infrarroja que tiene una densidad de energía, como medida sobre la superficie del precursor, de 250 mJ/cm^2 o menos, más preferiblemente de 200 mJ/cm^2 o menos, lo más preferiblemente de 180 mJ/cm^2 o menos. Con una imagen litográfica útil sobre la plancha de impresión, puntos al 2% (a 200 lpi) son perfectamente visibles sobre al menos 1 000 impresiones sobre papel. Preferiblemente, la exposición se lleva a cabo mediante filmadoras comercialmente disponibles.

- Debido al calor generado durante la etapa de exposición, las partículas de polímero termoplásticas pueden fundirse o coagularse y así formar una fase hidrófoba que corresponde a las áreas impresoras de la plancha de impresión. La coagulación puede resultar a partir de la coalescencia inducida por calor, del ablandamiento o de la fusión de las partículas de polímero termoplásticas. No existe un límite superior específico de la temperatura de coagulación de las partículas de polímero termoplásticas, sin embargo, la temperatura debe estar suficientemente por debajo de la temperatura de descomposición de las partículas de polímero. Preferiblemente, la temperatura de coagulación está al menos 10°C por debajo de la temperatura a la que ocurre la descomposición de las partículas de polímero. La temperatura de coagulación es preferiblemente superior a 50°C, más preferiblemente superior a 100°C.
- 5
- 10 Alternativamente, el precursor de plancha de impresión puede calentarse a modo de imagen mediante un elemento de calentamiento para formar una imagen.

Revelado

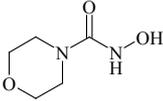
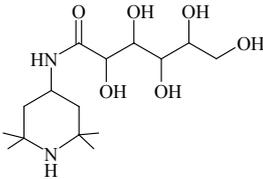
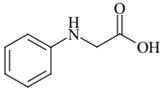
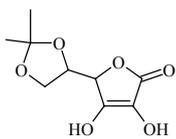
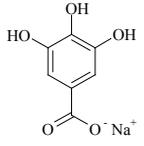
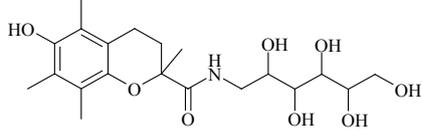
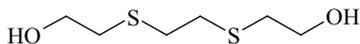
- 15 El revelado, es decir la eliminación de las áreas expuestas del recubrimiento, puede llevarse a cabo fuera de prensa ("off-press") en una solución acuosa alcalina o en una solución de goma, en prensa ("on-press") suministrando tinta y/o una solución de mojado al precursor expuesto colocado en una prensa de impresión o por medio de una combinación de un revelado fuera de prensa y de un revelado en prensa. En el documento WO-A-2010/031 758 se describen realizaciones preferidas.

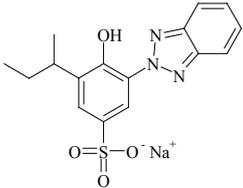
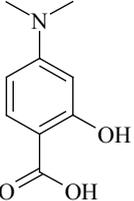
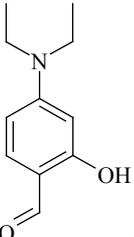
20 EJEMPLOS

- En la Tabla 2 se enumeran los estabilizadores de luz y de oxígeno que se usan como estabilizadores comparativos y que representan estabilizadores compatibilizados con agua que se conocen generalmente para mejorar la estabilidad en el almacenamiento y la estabilidad a la luz de tintes.

- 25 Los estabilizadores COMP-ST-09 y 10 son compuestos fenólicos que comprenden, además de un sustituyente amino según la Fórmula I, un sustituyente adicional que tiene un valor de Hammett sigma para (σ_p) superior a 0,3

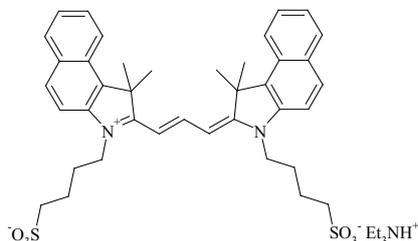
Tabla 2

	COMP-ST-01 (véase EP 1 460 114)
	COMP-ST-02 (véase JP 2000 095 760)
	COMP-ST-03 (véase WO 2006 136 543)
	COMP-ST-04 (véase EP 1 974 911)
	COMP-ST-05
	COMP-ST-06
	COMP-ST-07

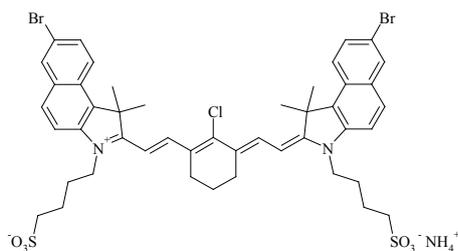
	<p>COMP-ST-08</p>
	<p>COMP-ST-09 ($\sigma_p = 0,44$)</p>
	<p>COMP-ST-10 ($\sigma_p = 0,43$)</p>

Salvo que se especifique otra cosa, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes estándares tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica).

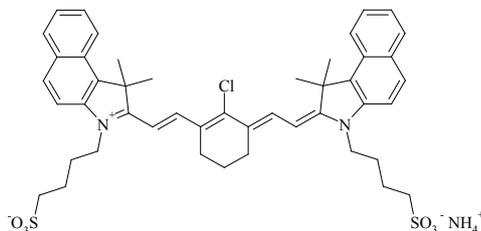
- 5 En la lista siguiente se enumeran los ingredientes usados en los ejemplos. En los casos en los que resulta conveniente, se menciona como se uso cada ingrediente en los ejemplos (como solución, como dispersión, etc.)
- Chemfac PB-133™, un tensioactivo de fosfato de éter alquílico de Chemax Inc.
 - SDS Ultrapure™, dodecilsulfato sódico de Applichem GmbH.
 - HEDP, una solución acuosa que contiene 6% en peso de ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico de Solutia.
- 10
- Zonyl FS0100™, una solución acuosa al 5% del tensioactivo fluorado Zonyl FS0100 de Dupont.
 - Pigmento, una dispersión acuosa de pigmento azul de Cabot Corporation que contiene 5% en peso del pigmento modificado de ftalocianina de cobre IJX883.
 - Aglutinante, una solución acuosa al 1,5% en peso de Aqualic AS58™ de Nippon Shokubai.
 - Tinte, una solución acuosa (etanol/agua 50/50) que contiene 1,0% en peso del siguiente tinte :



- 15
- Proxel Ultra5™, una solución al 5% en peso de 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona de Arch Biocides UK.
 - TD1000™, un revelador de Agfa Graphics N.V.
 - RC795™, una solución de goma disponible a través de Agfa Graphics N.V.
 - Azura TS Gum™, una solución de goma disponible a través de Agfa Graphics N.V.
 - IR-01, una solución de etanol/agua (1/1) al 1% en peso del siguiente tinte :



- IR-02, una solución de etanol/agua (1/1) al 1% en peso del siguiente tinte :



5 Preparación de las partículas termoplásticas LX-01

Se preparó la emulsión de polímero mediante la polimerización en emulsión sembrada utilizando estireno y acrilonitrilo como monómeros. La cantidad total del tensioactivo (4,5% con respecto a la cantidad total de los monómeros) fue presente en el reactor antes de añadir cualquier monómero. En un reactor de doble pared de 2 litros, se añadieron 10,35 g de Chemfac PB-133™, 1,65 g de NaHCO₃ y 1.482,1 g de agua desmineralizada. Este reactor se enjuagó con nitrógeno y se calentó hasta 75°C. Cuando la temperatura del contenido del reactor alcanzó 75°C, se añadieron 1,5% de los monómeros (es decir una mezcla de 2,29 g de estireno y 1,16 g de acrilonitrilo). Se emulsionaron los monómeros durante 15 minutos a 75°C y a continuación se añadieron 37,95 g de una solución acuosa al 2% de persulfato sódico. A continuación se calentó el reactor hasta una temperatura 80°C durante 30 minutos. Después la mezcla residual de monómeros (150,1 g de estireno y 76,5 g de acrilonitrilo) se dosificó a la mezcla de reacción durante 180 minutos. Simultáneamente con la adición de los monómeros, se añadió una cantidad adicional de una solución acuosa de persulfato (37,95 g de una solución acuosa al 2% de Na₂S₂O₈). Una vez terminada la adición de los monómeros, se calentó el reactor durante 60 minutos a 80°C. Con el fin de reducir la cantidad residual de monómeros, se llevó a cabo una destilación al vacío a 80°C durante 1 hora. A continuación se enfrió el reactor a temperatura ambiente, se añadieron 100 ppm de Proxel Ultra 5™ como biocida y se filtró el látex utilizando un papel de filtro grueso.

El resultado fue una dispersión de látex LX-01 que tuvo un contenido en sólidos de 13,14% en peso y un valor de pH de 6,10. El tamaño de partícula medio se indica en la Tabla 3.

El tamaño de partícula medio medido mediante un analizador de tipo PL-PSDA (Polymer Laboratories Particle Size Diameter Analyser) fue de 29 nm. El tamaño de partícula medio medido mediante el aparato BI-90 fue de 31 nm.

30 Preparación de las partículas termoplásticas LX-02

Se preparó la emulsión de polímero mediante la polimerización en emulsión sembrada en la que se añadió una pequeña parte de los monómeros (estireno y acrilonitrilo) al comienzo de la polimerización y se añadió lentamente una gran parte al reactor. La cantidad total del tensioactivo (2,5% con respecto a la cantidad total de los monómeros) fue presente en el reactor antes de comenzar la adición de los monómeros. En un reactor de doble pared de 100 litros, se añadieron 48,9 kg de agua desmineralizada y 400 g de SDS Ultrapure™. Se llevó el reactor bajo una atmósfera inerte por intercambio de vacío/nitrógeno (tres veces) y se mantuvo un caudal de nitrógeno de 1 m³/hora. Se agitó el contenido del reactor y se calentó hasta 75°C. Se añadió una mezcla de monómeros de 119 g de acrilonitrilo y 233 g de estireno al reactor. Se emulsionó el monómero en el reactor durante 15 minutos a 75°C. Se preparó una solución al 2% de un iniciador pesando 5.174 g de agua desmineralizada y 106 g de persulfato sódico. Se añadieron 2.640 g de la solución al 2% de persulfato sódico al reactor (50% de la cantidad total). Se agitó el reactor durante 5 minutos y a continuación se calentó el reactor durante 30 minutos de 75°C a 80°C. A continuación se dosificó la mezcla de monómeros (5,28 kg de acrilonitrilo y 10,37 kg de estireno) durante 3 horas a 80°C. Simultáneamente con la adición de los monómeros, se añadió una solución acuosa de persulfato (2.640 g de una solución acuosa al 2% en peso de persulfato sódico) durante 3 horas. El matraz de los monómeros se enjuagó con 1 l de agua desmineralizada y la bomba de iniciador se enjuagó con 0,5 litros de agua desmineralizada. Una vez terminada la adición de los monómeros, se calentó el reactor durante 60 minutos a 80°C. Con el fin de reducir la cantidad residual de monómeros, se añadió un sistema de iniciación redox (69 g de sodio formaldehído sulfoxilato

dihidrato (SFS) disueltos en 5.224 g de agua y 114 g de una solución al 70% de t-butil hidroperóxido (TBHP) disueltos con 886 g de agua. Las soluciones acuosas de SFS y TBHP se añadieron individualmente durante 2 horas y 20 minutos. A continuación se calentó la reacción por 10 minutos adicionales a 80°C y luego se enfrió a temperatura ambiente. Se añadieron 152 g de una solución acuosa al 5,25% en peso de 5-bromo-5-nitro-1,3-dioxano como biocida y se filtró el látex utilizando un filtro de 5 micrón.

El resultado fue una dispersión de látex LX-02 que tuvo un contenido en sólidos de 20,51% en peso y un valor de pH de 2,9. El tamaño de partícula medio se indica en la Tabla 3.

El tamaño de partícula medio medido mediante un analizador de tipo PL-PSDA™ (Polymer Laboratories Particle Size Diameter Analyser) fue de 35 nm. El tamaño de partícula medio medido mediante el aparato BI-90 fue de 39 nm.

Tabla 3

	LX-01	LX-02
\varnothing_{PCS} (nm)	31	39
\varnothing_V (nm)	29	35

Preparación del sustrato de aluminio AS-01

Se desengrasó una película de aluminio de 0,3 mm de espesor rociando una solución acuosa que contenía 34 g/l de NaOH a 70 °C durante 6 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,6 segundos. A continuación, la película se granuló electroquímicamente durante 8 segundos utilizando una corriente alterna en una solución acuosa que contenía 15 g/l de HCl, 15 g/l de iones de SO_4^{2-} y 5 g/l de iones de Al^{3+} a una temperatura de 37°C y a una densidad de corriente de alrededor de 100 A/dm² (densidad de carga eléctrica de alrededor de 800 C/dm²). Posteriormente, la película de aluminio se decapó mediante grabado con una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a 80°C durante 5 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 4 segundos. Seguidamente, la película se expuso a oxidación anódica durante 10 segundos en una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 57°C y una densidad de corriente de 33 A/dm² (densidad de carga eléctrica de 330 C/dm²). Después se lavó con agua desmineralizada durante 7 segundos, se sometió a un post-tratamiento durante 4 segundos (mediante rociado) con una solución que contenía 2,2 g/l de ácido polivinilfosfónico (PVPA) a 70°C, se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,5 segundos y se secó a 120°C durante 7 segundos.

El soporte resultante se caracteriza por presentar una rugosidad superficial Ra de 0,35-0,4 µm (medida mediante un interferómetro NT1100) y tiene un peso anódico de 4,0 g/m².

Ejemplo 1

Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-13

Se prepararon las soluciones de recubrimiento de los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-13 utilizando los materiales descritos anteriormente. Se añadió el tinte absorbente de rayos infrarrojos como una solución al 1% en peso en agua/etanol (1/1). Se añadieron los compuestos estabilizadores como se indica en la Tabla 4. Se ajustó el valor de pH de la solución de recubrimiento a 4,1 utilizando una solución diluida de amoníaco (al alrededor de 3% en peso) (excepto en el caso de PPP-02 para el cual el valor de pH debió ajustarse con una solución de HNO₃). Se aplicaron las soluciones de recubrimiento sobre el sustrato de aluminio AS-01 a un espesor húmedo de 30 µm mediante una cuchilla de recubrimiento. Tras el secado a 50°C durante 1 minuto en un horno de aire caliente, se obtuvieron los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-13, cuyo peso de recubrimiento seco de los diferentes componentes se indica en la Tabla 5. Los pesos de recubrimiento seco mencionados en la Tabla 5 se refieren al peso de los ingredientes puros y no al peso de las soluciones o dispersiones de los ingredientes, es decir los indicados en la lista anterior de materiales, usadas para preparar los precursores.

Tabla 4

Estabilizador	Solución
ST-01	2% en peso en DW [*] + NH ₃ (solución al 50% en peso) ^{**}
ST-02	Solución al 1% en peso en DW
ST-03	Solución al 1% en peso en EtOH
ST-04	Solución al 1% en peso en EtOH/agua (1:1)

ES 2 396 017 T3

COMP-ST-01	Solución al 1% en peso en DW
COMP-ST-02	Solución al 1% en peso en DW
COMP-ST-03	Solución al 1% en peso en EtOH
COMP-ST-04	Solución al 1% en peso en DW
COMP-ST-05	Solución al 1% en peso en DW
COMP-ST-06	Solución al 1% en peso en MeOH/DW (1:1)
COMP-ST-07	Solución al 1% en peso en DW caliente (50°C)
COMP-ST-08	Solución al 1% en peso en DW caliente (50°C)

* : DW = H₂O desmineralizado

** : el valor de pH de la solución es de 8,7.

5

Tabla 5

Ingredientes (g/m ²)	PPP-01 (COMP)	PPP-02 (INV)	PPP-03 (INV)	PPP-04 (INV)	PPP-05 (INV)
LX-01	0,3993	0,3993	0,3993	0,3993	0,3993
IR-01	0,0653	=	=	=	=
ST-01	-	0,0109	-	-	-
ST-02	-	-	0,0099	-	-
ST-03	-	-	-	0,0109	-
ST-04	-	-	-	-	0,0144
Pigmento	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200
Tinte	0,0090	0,0090	0,0090	0,0090	0,0090
Aglutinante	0,0261	0,0261	0,0261	0,0261	0,0261
HEDP	0,0150	0,0150	0,0150	0,0150	0,0150
Tensioactivo	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050
Total	0,5398	0,5507	0,5496	0,5507	0,5542

Ingredientes (g/m ²)	PPP-06 (COMP)	PPP-07 (COMP)	PPP-08 (COMP)	PPP-09 (COMP)	PPP-10 (COMP)
Látex LX-01	0,4658	0,4658	0,4658	0,3993	0,3993
IR-01	0,0653	=	=	=	=
COMP-ST-01	0,0095	-	-	-	-
COMP-ST-02	-	0,0218	-	-	-
COMP-ST-03	-	-	0,0099	-	-
COMP-ST-04	-	-	-	0,0141	-
COMP-ST-05	-	-	-	-	0,0166
Pigmento	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200
Tinte	0,0090	0,0090	0,0090	0,0090	0,0090
Aglutinante	0,0236	0,0236	0,0236	0,0261	0,0261
HEDP	0,0150	0,0150	0,0150	0,0150	0,0150
Tensioactivo	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050
Total	0,6132	0,6215	0,6136	0,5539	0,5563

ES 2 396 017 T3

Ingredientes (g/m ²)	PPP-11 (COMP)	PPP-12 (COMP)	PPP-13 (COMP)
LX-01	0,4658	0,4658	0,3993
IR-01	0,0653	=	= s
COMP-ST-06	0,0269	-	-
COMP-ST-07	-	0,0119	-
COMP-ST-08	-	-	0,0241
Pigmento	0,0200	0,0200	0,0200
Tinte	0,0090	0,0090	0,0090
Aglutinante	0,0236	0,0236	0,0261
HEDP	0,0150	0,0150	0,0150
Tensioactivo	0,0050	0,0050	0,0050
Total	0,6306	0,6156	0,5639

Evaluación litográfica

5 Los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-13 se expusieron a una direccionalidad de 2400 dpi con una filmadora equipada con un láser infrarrojo Creo TrendSetter 3244T™ (cabezal de 40 W) respectivamente a 210 - 180 - 150 - 120 - 90 mJ/cm² a 150 revoluciones pro minuto (rpm). A cada valor de densidad de exposición (mJ/cm²) se expuso tanto un conjunto de parches de trama de tipo Agfa Balanced Screening™ (ABS) de 200 líneas por pulgada (lpi) (con coberturas de puntos nominales de 1% a 99%) como un conjunto de parches de trama de tipo Agfa CristalRaster™ (ACR) (con coberturas de puntos nominales de 1% a 99%) en el precursor de plancha de impresión. El tamaño de micropunto elemental nominal del tramado Agfa CristalRaster™ (ACR) a 2400 dpi es de 20 μm.

15 Tras exponerse, los precursores de plancha de impresión se revelaron en una procesadora VA88™ (de Agfa Graphics NV) utilizando un revelador TD1000™ (de Agfa Graphics NV) a 22°C en la sección de revelado y una solución diluida (1:1) de goma RC795™ (de Agfa Graphics NV) a 22°C en la sección de engomado. La velocidad de revelado fue de 1,2 m/min.

20 Tras el revelado y el engomado, las planchas de impresión se colocaron en una prensa de impresión de tipo Heidelberg GTO52™ equipada con un sistema de mojado de tipo Kompac III™. Se utilizó una mantilla comprimible y la impresión se realizó utilizando la solución de mojado al 4% de tipo Agfa Prima FS404AS™ (marca registrada de Agfa Graphics) y la tinta negra de tipo K+E 800™ (marca registrada de K&E). Se aplicó el siguiente procedimiento de arranque : en primer lugar se realizaron 5 revoluciones colocando sólo los rodillos de mojado en contacto con la plancha, a continuación se realizaron 5 revoluciones colocando tanto los rodillos de mojado como los rodillos de entintado en contacto con la plancha, y luego comenzó la impresión. Se realizaron 1 000 impresiones sobre papel offset de 80 g/m².

Sensibilidad

30 La sensibilidad de los precursores se evaluó determinando la densidad de energía de exposición mínima (mJ/cm²) a la cual puntos al 2% de 200 lpi ABS™ son perfectamente visibles (por medio de una lupa 5x) sobre el 1000º papel impreso. En la Tabla 6 se muestran los resultados.

Efecto de la exposición a la luz del día en el rendimiento litográfico

35 Se realizó una evaluación de la estabilidad a la luz del día exponiendo los precursores, antes de llevar a cabo la exposición a modo de imagen y el revelado, durante respectivamente 2, 4, 8, 12, 16 y 24 horas a la luz de 2 lámparas fluorescentes de 58 W instaladas a una distancia de 1,80 m de los precursores (techo) : 1x Philips Fluorescent Tube 58W 840 Cool White™ y 1x Philips Fluorescent Tube 58W 830 Warm White™. Adicionalmente, se posicionaron 2 bombillas halógena de 1000W (Philips R7S 1000W 189mm R7S) en "uplighters" (lámparas que dirigen la luz al techo) a una distancia de 0,40 m del techo de manera que su luz sólo alcanzó el precursor de plancha de manera indirecta (reflexión del techo blanco). La intensidad de luz en la superficie del precursor fue de alrededor de 1300 Lux (intensidad medida mediante un SkyTronic digital Lux Meter).

Se realizó la evaluación aplicando los dos siguientes parámetros de rendimiento de impresión :

- Densidad de las áreas sin imagen sobre la plancha de impresión tras la exposición (150 mJ/cm²) y el revelado (D (sin imagen, plancha)). Para este parámetro, se utilizó el sustrato de aluminio no recubierto como referencia ("poner a cero" el densitómetro).
- Cobertura de puntos del parche al 40% ACRTM sobre la plancha de impresión tras la exposición (150 mJ/cm²) y el revelado (cobertura de puntos (40% ACRTM, plancha)).

Dicha densidad de las áreas sin imagen sobre la plancha de impresión y dicha cobertura de puntos del parche al 40% ACRTM sobre la plancha de impresión ambas se midieron mediante un densitómetro de tipo Gretag MacBeth Densitometer Type D19CTM.

En la Tabla 6 se muestran los resultados de D (sin imagen, plancha) y de la cobertura de puntos (40% ACRTM, plancha) para todos los precursores de plancha de impresión comprobados tras un almacenamiento de 24 horas en condiciones de luz del día antes de la exposición a modo de imagen y el revelado.

Tabla 6

	D (sin imagen, plancha)	Cobertura de puntos (40% ACR TM , plancha)	Sensibilidad (mJ/cm ²)
PPP-01 (COMP)	0,15	1	120
PPP-02 (INV)	0,04	53	120
PPP-03 (INV)	0,04	52	120
PPP-04 (INV)	0,07	52	120
PPP-05 (INV)	0,07	54	120
PPP-06 (COMP)	0,11	3	120
PPP-07 (COMP)	0,10	4	120
PPP-08 (COMP)	0,11	3	120
PPP-09 (COMP)	0,13	35	120
PPP-10 (COMP)	0,10	34	120
PPP-11 (COMP)	0,11	30	120
PPP-12 (COMP)	0,13	7	120
PPP-13 (COMP)	0,13	17	120

La Tabla 6 muestra claramente que los precursores de plancha de impresión comparativos PPP-01 y PPP-06 a PPP-13, tras exponerse durante 24 horas a la luz del día, tienen una mayor densidad en las áreas sin imagen sobre la plancha en comparación a todos los precursores de plancha de impresión de la presente invención PPP-02 a PPP-05. Esto indica que los precursores de plancha de impresión de los ejemplos de la presente invención tienen una mejora limpieza. La limpieza mejorada, es decir la eliminación de las áreas sin imagen durante el revelado, puede deberse a que se ha reducido la cantidad de tinte absorbente de rayos infrarrojos que se deteriora durante el almacenamiento en condiciones de luz del día en presencia de un compuesto estabilizador según la reivindicación 1.

La Tabla 6 también muestra claramente que los precursores de plancha de impresión comparativos, tras exponerse durante 24 horas a la luz del día, tienen una menor sensibilidad. Esto se desprende claramente del menor valor de punto del parche al 40 % ACR sobre la plancha en comparación a todos los precursores de plancha de impresión de la presente invención. También en este caso, esta mayor sensibilidad puede deberse a que se ha reducido la cantidad de tinte absorbente de rayos infrarrojos que se deteriora durante el almacenamiento en condiciones de luz del día en presencia de un compuesto estabilizador según la reivindicación 1. Sin exponerse a la luz del día, todos los precursores de plancha de impresión tienen una cobertura de puntos (al 40% ACR, plancha) de alrededor de 55%.

La Tabla 6 también muestra claramente que todos los precursores de plancha de impresión de la presente invención tienen una sensibilidad (sin exposición a la luz del día) que es similar a la sensibilidad de los precursores de plancha de impresión comparativos.

Ejemplo 2

Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-14 a PPP-16

Se prepararon las soluciones de recubrimiento de los precursores de plancha de impresión PPP-14 a PPP-16 utilizando los materiales descritos anteriormente. Se añadió el tinte absorbente de rayos infrarrojos como una solución al 1% en peso en agua/etanol (1/1). Se añadió el compuesto estabilizador ST-01 como una solución al 1% en peso en DW (alcalinizado (pH 8,8) con NH₃ (solución al 50% en peso)). Se ajustó el valor de pH de las soluciones de recubrimiento a 4,1 utilizando una solución diluida de amoníaco (al alrededor de 3% en peso) (excepto en los casos de PPP-15 y PPP-16 en los cuales el valor de pH debió ajustarse con una solución de HNO₃). Se aplicaron las soluciones de recubrimiento sobre el sustrato de aluminio AS-01 a un espesor húmedo de 30 µm mediante una cuchilla de recubrimiento. Tras el secado a 50°C durante 1 minuto en un horno de aire caliente, se obtuvieron los precursores de plancha de impresión PPP-14 a PPP-16, cuyo peso de recubrimiento seco de los diferentes componentes se indica en la Tabla 7. Los pesos de recubrimiento seco mencionados en la Tabla 7 se refieren al peso de los ingredientes puros y no al peso de las soluciones o dispersiones de los ingredientes, es decir los indicados en la lista anterior de materiales, usadas para preparar los precursores.

Tabla 7

Ingredientes (g/m ²)	PPP-14 (COMP)	PPP-15 (INV)	PPP-16 (INV)
LX-02	0,4000	=	=
IR-02	0,0530	=	=
ST-01	-	0,0108	0,0216
Pigmento	0,0200	=	=
Tinte	0,0100	=	=
Aglutinante	0,0320	=	=
HEDP	0,0250	=	=
Tensioactivo	0,0050	=	=
Total	0,5450	0,5558	0,5666

Evaluación litográfica

Los precursores de plancha de impresión se expusieron de la misma manera como se describe en el Ejemplo 1.

Tras exponerse, los precursores de plancha de impresión se limpiaron en una unidad de limpieza Azura C85™ (de Agfa Graphics NV) utilizando la goma Azura TS Gum™ (de Agfa Graphics NV) a temperatura ambiente (22°C) en la sección de limpieza. El tiempo de residencia en la sección de limpieza fue de 30 segundos.

Tras la limpieza, las planchas de impresión se colocaron en una prensa de impresión de tipo Heidelberg GTO52™ equipada con un sistema de mojado de tipo Kompac III. Se utilizó una mantilla comprimible y la impresión se realizó utilizando la solución de mojado al 4% de tipo Agfa Prima FS404AS™ (marca registrada de Agfa Graphics) y la tinta negra de tipo K+E 800™ (marca registrada de K&E). Se aplicó el siguiente procedimiento de arranque: en primer lugar se realizaron 5 revoluciones colocando sólo los rodillos de mojado en contacto con la plancha, a continuación se realizaron 5 revoluciones colocando tanto los rodillos de mojado como los rodillos de entintado en contacto con la plancha, y luego comenzó la impresión. Se realizaron 1 000 impresiones sobre papel offset de 90 g/m².

Sensibilidad

La sensibilidad de los precursores se evaluó determinando la densidad de energía de exposición mínima (mJ/cm²) a la cual puntos al 2% de 200 lpi ABS™ son perfectamente visibles (por medio de una lupa 5x) sobre el 1000° papel impreso. En la Tabla 8 se muestran los resultados.

Efecto de la exposición a la luz del día en el rendimiento litográfico

Se realizó una evaluación de la estabilidad a la luz del día exponiendo los precursores de plancha de impresión a la luz, antes de llevar a cabo la exposición a modo de imagen y el revelado, durante respectivamente 2, 4, 8, 12, 16 y 24 horas en una cámara de exposición ambientalmente controlada. Esta cámara de exposición es un diseño realizado a medida de un carrusel de luz en una cámara climática de 800 litros (Platinum PL-4KPH™ de ESPEC EUROPE GmbH [Múnich, Alemania]). El carrusel de luz comprende 32 tubos fluorescentes de tipo Philips TL-D 30W/54™ con un espectro de banda ancha de tipo fluorescente con una temperatura de color correlacionada de alrededor de 6.200 K. Las lámparas están colocadas equidistantes unas con respecto a otras formando un cilindro con un radio de 214 mm. Las lámparas fluorescentes están cerradas por una pantalla plástica transparente no absorbente de rayos ultravioleta de un espesor de 4 mm (PMMA) que transmite el espectro completo de las

bombillas TL a un valor de 300 nm. La carcasa de PMMA permite ventilar el calor disipado por las lámparas por medio de un tubo de escape independiente, de manera que el funcionamiento de la lámpara no interfiere con el control de la temperatura (T)/humedad relativa (H.R.) de la cámara climática. Asimismo, se proporciona un soporte de muestra de tipo carrusel con forma octogonal cilíndrica de manera que se obtienen 8 carillas a una distancia de 300 mm hasta el eje del carrusel de luz. Se colocan especímenes del precursor de plancha de impresión de manera que los recubrimientos funcionales se sitúan frente a las lámparas. El soporte de tipo carrusel gira continuamente alrededor del conjunto cilíndrico de lámparas con el fin de garantizar una exposición homogénea del espécimen de precursor de plancha de impresión a la luz y a la T/H.R. Este diseño proporciona una homogeneidad de la luz superior al 4% en el plano de la muestra del precursor de plancha en una carilla. La intensidad de la luz en la superficie del precursor de plancha alcanzó alrededor de 2000 Lux (+/- 100 Lux), tal y como se midió mediante un PO1400 Pocket Lux Meter™ de LMT LICHTMESSTECHNIK GmbH (Berlín, Alemania) en el centro de los soportes de muestra octogonales. La cámara climática se mantiene a una temperatura de 25 °C (+/- 1°C) y a una humedad relativa del 50% (+/- 5% H.R.).

Se realizó la evaluación aplicando los dos siguientes parámetros de rendimiento de impresión :

- El color del precursor de plancha de impresión, comparado al color de un precursor de plancha de impresión que no se ha expuesto a cualquier luz del día (Delta E (precursor de plancha)).
- Cobertura de puntos del parche al 40% ACR™ sobre el papel de impresión tras la exposición (210 mJ/cm²), la limpieza y la impresión (cobertura de puntos (40% ACR™, papel impreso)).

El color del precursor de plancha de impresión mencionado anteriormente se midió mediante un espectrofotómetro de tipo Gretag SpectroEye™ (ajustes de medición : D65 - 2° - absoluto - sin filtro de polarización). La cobertura de puntos del parche al 40% ACR™ sobre el papel impreso mencionado anteriormente se midió mediante un densitómetro Gretag MacBeth de tipo D19C™.

En la Tabla 8 se muestran los resultados de Delta E (precursor de plancha) y de la cobertura de puntos (40% ACR™, papel impreso) para todos los precursores de plancha de impresión comprobados tras un almacenamiento de 24 horas en condiciones de luz del día antes de la exposición a modo de imagen y la limpieza.

Tabla 8

	Delta E (precursor de plancha)	Cobertura de puntos (40% ACR™, papel impreso)	Sensibilidad (mJ/cm ²)
PPP-14 (COMP)	18	1	120
PPP-15 (INV)	11	66	120
PPP-16 (INV)	8.4	71	120

La Tabla 8 muestra claramente que el precursor comparativo PPP-14, tras exponerse durante 24 horas a la luz del día, presenta una decoloración más fuerte (cambio del color) en comparación a ambos precursores de plancha de impresión PPP-15 y 16 según los ejemplos de la presente invención.

La Tabla 8 también muestra claramente que el precursor de plancha de impresión según el ejemplo comparativo, tras exponerse durante 24 horas a la luz del día, tiene una menor sensibilidad. Sin exponerse a la luz del día, todos los precursores de plancha de impresión permiten obtener una cobertura de puntos (40% ACR™, papel impreso) de alrededor de 73% sobre el papel impreso. Estos datos también muestran claramente que una mayor concentración del compuesto estabilizador permite obtener un mayor valor de cobertura de puntos del parche al 40% ACR™ sobre el papel impreso, lo que denota un menor grado de deterioro del tinte absorbente de rayos infrarrojos.

Ejemplo 3

Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-17 a PPP-22

Se prepararon las soluciones de recubrimiento de los precursores de plancha de impresión PPP-17 a PPP-22 utilizando los materiales descritos anteriormente. Se añadió el tinte absorbente de rayos infrarrojos como una solución al 1% en peso en agua/etanol (1/1). Se añadieron los compuestos estabilizadores como se indica en la Tabla 9. Durante la preparación de estas soluciones de recubrimiento, las soluciones del compuesto estabilizador siempre se añadieron antes de añadir la dispersión de látex LX-02. Se ajustó el valor de pH de la solución de recubrimiento a 4,1 utilizando una solución diluida de amoníaco (al alrededor de 3% en peso) (excepto en el caso de PPP-18 para el cual el valor de pH debió ajustarse con una solución de HNO₃). Se aplicaron las soluciones de recubrimiento sobre el sustrato de aluminio AS-01 a un espesor húmedo de 30 µm mediante una cuchilla de recubrimiento. Tras el secado a 50°C durante 1 minuto en un horno de aire caliente, se obtuvieron los precursores de plancha de impresión PPP-17 a PPP-22, cuyo peso de recubrimiento seco de los diferentes componentes se

indica en la Tabla 10. Los pesos de recubrimiento seco mencionados en la Tabla 10 se refieren al peso de los ingredientes puros y no al peso de las soluciones o dispersiones de los ingredientes, es decir los indicados en la lista anterior de materiales, usadas para preparar los precursores.

5

Tabla 9

Estabilizador	Solución
ST-01	Solución al 2% en peso en DW + NH ₃ solución al 50% en peso)*
ST-07	Solución al 1% en peso en DW
ST-09	Solución al 1% en peso en etanol
ST-10	Solución al 1% en peso en DW
ST-03	Solución al 1% en peso en DW + HEDP (solución al 60% en peso)**

* : el valor de pH de la solución de NH₃ es de 8,7,

** : el valor de pH de la solución HEDP es de 2,2 / la proporción molar de ST-03 a HEDP en la solución final es de 1:1.

10

Tabla 10

Ingredientes (g/m ²)	PPP-17 (COMP)	PPP-18 (INV)	PPP-19 (INV)	PPP-20 (INV)	PPP-21 (INV)	PPP-22 (INV)
Látex LX-02	0,4000	=	=	=	=	=
IR-02	0,0530	=	=	=	=	=
ST-01	-	0,0109	-	-	-	-
ST-07	-	-	0,0185	-	-	-
ST-09	-	-	-	0,0121	-	-
ST-10	-	-	-	-	0,0150	-
ST-03	-	-	-	-	-	0,0190
Pigmento	0,0200	=	=	=	=	=
Tinte	0,0100	=	=	=	=	=
Aglutinante	0,0318	=	=	=	=	=
HEDP	0,0250	=	=	=	=	=
Tensioactivo	0,0050	=	=	=	=	=
Total	0,5548	0,5557	0,5633	0,5569	0,5598	0,5638

15 Evaluación litográfica

La evaluación litográfica se llevó a cabo de la misma manera como se describe en el Ejemplo 2.

Sensibilidad

20

La evaluación de la sensibilidad de todos los precursores de plancha de impresión PPP-17 a PPP-22 se llevó a cabo de la misma manera como se describe en el Ejemplo 2. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Efecto de la exposición a la luz del día en el rendimiento litográfico

25

La evaluación de la estabilidad a la luz del día se llevó a cabo de la misma manera como se describe en el Ejemplo 1, con la única excepción de que la filmación de los precursores de plancha de impresión se llevó a cabo a una densidad de energía de 180 mJ/cm². Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11

	D (sin imagen, plancha)	Cobertura de puntos (40% ACR™, plancha)	Sensibilidad (mJ/cm ²)
PPP-17 (COMP)	0,06	1	120
PPP-18 (INV)	0,09	51	120
PPP-19 (INV)	0,08	50	120
PPP-20 (INV)	0,07	50	120
PPP-21 (INV)	0,09	49	120
PPP-22 (INV)	0,03	54	120

5 La Tabla 11 muestra claramente que el precursor de plancha de impresión comparativo PPP-17, tras exponerse durante 24 horas a la luz del día, presenta una menor sensibilidad en comparación a los precursores de la presente invención PPP-18 a 22. Esto se desprende claramente del valor de cobertura de puntos del parche al 40% ACR™ sobre la plancha en comparación a todos los precursores de plancha de impresión de la presente invención. Sin exponerse a la luz del día, todos los precursores de plancha de impresión tienen una cobertura de puntos (al 40% ACR™, plancha) de alrededor de 55%.

Ejemplo 4

Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-23 a PPP-27

15 Se prepararon las soluciones de recubrimiento de los precursores de plancha de impresión PPP-23 a PPP-27 utilizando los materiales descritos anteriormente. Se añadió el tinte absorbente de rayos infrarrojos como una solución al 1% en peso en agua/etanol (1/1). Se añadieron los compuestos estabilizadores como se indica en la Tabla 12. Durante la preparación de estas soluciones de recubrimiento, las soluciones del compuesto estabilizador siempre se añadieron antes de añadir la dispersión de látex LX-02. Se ajustó el valor de pH de la solución de recubrimiento a 4,1 utilizando una solución diluida de amoníaco (al alrededor de 3% en peso). Se aplicaron las soluciones de recubrimiento sobre el sustrato de aluminio AS-01 a un espesor húmedo de 30 µm mediante una cuchilla de recubrimiento. Tras el secado a 50°C durante 1 minuto en un horno de aire caliente, se obtuvieron los precursores de plancha de impresión PPP-23 a PPP-27, cuyo peso de recubrimiento seco de los diferentes componentes se indica en la Tabla 13. Los pesos de recubrimiento seco mencionados en la Tabla 13 se refieren al peso de los ingredientes puros y no al peso de las soluciones o dispersiones de los ingredientes, es decir los indicados en la lista anterior de materiales, usadas para preparar los precursores.

Tabla 12

Estabilizador	Solución
ST-04	Solución al 1% en peso en EtOH/DW (1:1)
COMP-ST-09	Solución al 1% en peso en etanol
COMP-ST-10	Solución al 1% en peso en EtOH/DW (1:1)
ST-21	Solución al 1% en peso en DW

Tabla 13

Ingredientes (g/m ²)	PPP-23 (COMP)	PPP-24 (INV)	PPP-25 (COMP)	PPP-26 (COMP)	PPP-27 (INV)
Látex LX-02	0,4000	=	=	=	=
IR-02	0,0530	=	=	=	=
ST-04	-	0,0138	-	-	-
COMP-ST-09	-	-	0,0114	-	-
COMP-ST-10	-	-	-	0,0121	-
ST-21	-	-	-	-	0,0141

ES 2 396 017 T3

Pigmento	0,0200	=	=	=	=
Tinte	0,0100	=	=	=	=
Aglutinante	0,0318	=	=	=	=
HEDP	0,0250	=	=	=	=
Tensioactivo	0,0050	=	=	=	=
Total	0,5548	0,5557	0,5633	0,5569	0,5598

Evaluación litográfica

La evaluación litográfica se llevó a cabo de la misma manera como se describe en el Ejemplo 2.

5

Sensibilidad

La evaluación de la sensibilidad de todos los precursores de plancha de impresión PPP-23 a PPP-27 se llevó a cabo de la misma manera como se describe en el Ejemplo 2. Los resultados se muestran en la Tabla 14.

10

Efecto de la exposición a la luz del día en el rendimiento litográfico

La evaluación de la estabilidad a la luz del día se llevó a cabo de la misma manera como se describe en el Ejemplo 2, con las siguientes excepciones :

15

- la intensidad de luz a la cual se expusieron los precursores de plancha de impresión fue de 2.500 Lux (+/- 100 Lux) (en lugar de 2000 Lux).

- la cámara climática se ajustó a una temperatura de 25°C (+/- 1°C) y a una humedad relativa de 60% (+/- 5% H.R.) (en lugar de 50% H.R.).

20

- los precursores de plancha de impresión se expusieron a la luz del día durante 16 horas (en lugar de 24 horas).
- los precursores de plancha de impresión se filmaron a una densidad de energía de 180 mJ/cm².

Se realizó la evaluación aplicando el siguiente parámetro de rendimiento de impresión :

25

- Cobertura de puntos del parche al 40% ACR™ sobre el papel impreso tras la exposición (180 mJ/cm²), la limpieza y la impresión (cobertura de puntos (40% ACR™, papel impreso)).

Dicha cobertura de puntos del parche al 40% ACR™ sobre el papel impreso se midió mediante un densitómetro Gretag MacBeth de tipo D19C™.

30

En la Tabla 14 se recogen los resultados de la cobertura de puntos (40% ACR™, papel impreso) para todos los precursores de plancha de impresión comprobados tras un almacenamiento de 16 horas en condiciones de luz del día antes de la exposición a modo de imagen y la limpieza.

35

Los resultados se recogen en la Tabla 14.

Tabla 14

	Cobertura de puntos (40% ACR™, papel impreso)	Sensibilidad (mJ/cm ²)
PPP-23 (COMP)	0	120
PPP-24 (INV)	61	120
PPP-25 (COMP)	0	120
PPP-26 (COMP)	0	120
PPP-27 (INV)	67	120

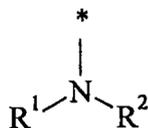
40

La Tabla 14 muestra claramente que los precursores de plancha de impresión de los ejemplos comparativos, tras exponerse durante 16 horas a la luz del día, presenta una menor sensibilidad. Sin exponerse a la luz del día, todos los precursores de plancha de impresión permiten obtener una cobertura de puntos (al 40% ACR™, papel impreso) de alrededor de 65% sobre el papel impreso.

La Tabla 14 (véase PPP-25 y PPP-26) también muestra claramente que los compuestos que contienen un anillo fenólico que comprende al menos un sustituyente según la Fórmula I, pero también sustituyentes adicionales que tienen un valor de Hammett sigma para (σ_p) superior a 0,3, no permiten mejorar la estabilidad a la luz del día del precursor de plancha de impresión.

REIVINDICACIONES

1. Método de fabricación de una plancha de impresión litográfica que comprende las siguientes etapas :
- la exposición, a modo de imagen, de un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende un recubrimiento aplicado sobre un soporte que tiene una superficie hidrófila, en el que el recubrimiento contiene partículas termoplásticas y un tinte absorbente de rayos infrarrojos, caracterizado por el hecho de que el recubrimiento comprende además un compuesto que contiene un anillo fenólico, en el que el anillo fenólico tiene al menos un sustituyente según la Fórmula I y sustituyentes adicionales opcionales que tienen un valor de Hammett sigma para (σ_p) máximo de 0,3,



Fórmula I

en la que

* es una posición de enlace al anillo fenólico,

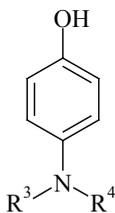
R^1 y R^2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alquenilo opcionalmente sustituido, un grupo alquinilo opcionalmente sustituido, un grupo alcarilo opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido y un grupo arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido,

R^1 y R^2 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 8 miembros, con la condición de que R^1 y R^2 son unidos a N a través de un enlace carbono-nitrógeno,

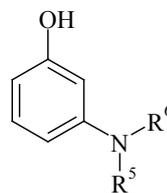
cualquier de R^1 y R^2 junto con N y el anillo fenólico pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 o 6 miembros,

- el revelado del precursor expuesto en una solución de goma.

2. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto que contiene un anillo fenólico se selecciona de entre el grupo que consiste en un fenol, un naftol y un indol hidrox-sustituido.
3. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el anillo fenólico no contiene sustituyentes adicionales.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto tiene una estructura según la Fórmula II o III :



Fórmula II



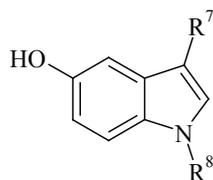
Fórmula III

en las que

R^3 a R^6 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alquenilo opcionalmente sustituido, un grupo alquinilo opcionalmente sustituido, un grupo alcarilo opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido y un grupo arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido,

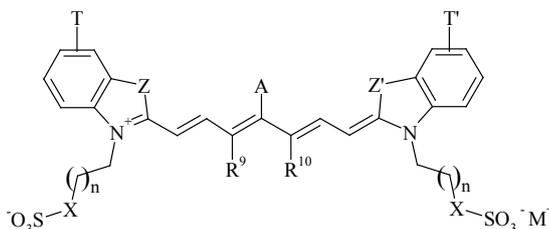
R^3 y R^4 y R^5 y R^6 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 8 miembros, con la condición de que cualquier de R^3 a R^6 es unido al átomo de nitrógeno a través de un enlace carbono-nitrógeno, cualquier de R^3 a R^6 junto con N y el anillo fenólico pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 o 6 miembros.

5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto tiene una estructura según la Fórmula IV :



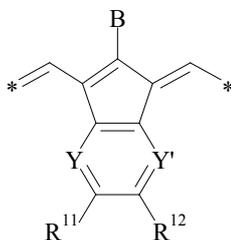
Fórmula IV

- 5 en la que
 R⁷ y R⁸ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo
 opcionalmente sustituido, un grupo alquenilo opcionalmente sustituido, un grupo alquinilo opcionalmente
 10 sustituido, un grupo alcarilo opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido y un grupo
 arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tinte absorbente de rayos infrarrojos
 contiene un sustituyente seleccionado de entre bromo y yodo.
7. Método según la reivindicación 6, en el que el tinte absorbente de rayos infrarrojos tiene una estructura según
 15 la Fórmula V :



Fórmula V

- 20 en la que
 Z y Z' representan -S-, -CR^aR^b- o -CH=CH-,
 A representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, aralquilo o arilo opcionalmente sustituido, un átomo de
 halógeno, -OR^c, -SR^d, -SO₂R^e, -NR^fR^g, -NR^h(SO₂Rⁱ) o -NR^j(CO₂R^k), en los que R^c representa un grupo arilo
 25 opcionalmente sustituido, R^d representa un grupo alquilo, aralquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido,
 R^e representa un grupo alquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, R^f representa un grupo alquilo,
 aralquilo o arilo opcionalmente sustituido, R^g representa un grupo arilo opcionalmente sustituido, R^h representa
 un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido, Rⁱ representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido
 30 o -NR^{l1}R^{l2} en el que R^{l1} y R^{l2} representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente
 sustituido, y R^j representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido,
 T y T' representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, alcoxi, ciano, -CO₂R^k, -
 CONR^m, -SO₂Rⁿ, -SO₂NR^oR^p o un anillo benzo fusionado en los que R^l y R^m representan un átomo de
 hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido, Rⁿ representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente
 35 sustituido y R^o y R^p representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido,
 R^q y R¹⁰ representan los átomos necesarios para formar un anillo,
 n representa un número entero de 0 a 3,
 X representa -CH₂-, -O- o -S-,
 M⁺ representa un contra-ion para compensar la carga.
- 40 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el tinte absorbente de rayos infrarrojos
 comprende un elemento estructural según la Fórmula VI :



Fórmula VI

en la que

B representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo orgánico monovalente,

Y y Y' representan independientemente -CH- o -N-,

5 R¹ y R² representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido o representan los átomos necesarios para formar un anillo,

* representa las posiciones de enlace al resto de la molécula.

10 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas termoplásticas tienen un diámetro de partícula medio, medido mediante espectroscopia de correlación de fotones, de entre 20 y 55 nm.