

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 411 697**

51 Int. Cl.:

**G03F 7/09** (2006.01)

**G03F 7/38** (2006.01)

**G03F 7/30** (2006.01)

**B41C 1/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2005 E 05111025 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 1788435**

54 Título: **Método de fabricación de una plancha de impresión litográfica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.07.2013**

73 Titular/es:

**AGFA GRAPHICS N.V. (100.0%)  
SEPTESTAAT 27  
2640 MORTSEL, BE**

72 Inventor/es:

**WILLIAMSON, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

ES 2 411 697 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 una plancha de impresión litográfica

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención hace referencia a un método para fabricar una plancha de impresión litográfica en el que un precursor negativo de una plancha de impresión litográfica de fotopolímero se expone a modo de imagen, se trata con agua o una solución acuosa, eliminando así al menos una parte de la capa barrera de oxígeno, se coloca en una prensa y se procesa en prensa ("on press") aplicando tinta y una solución de mojado a fin de eliminar las áreas no expuestas del soporte.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 En la impresión litográfica, lo que se denomina matriz de impresión —por ejemplo una plancha de impresión— se monta sobre un cilindro de 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 (denominada también 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 aceptan la tinta (repelen la tinta) y durante la impresión driográfica solo se suministra tinta a la matriz.

25 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 durante una exposición a la luz, y (iii) planchas térmicas, cuyo 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. Los fotopolímeros pueden sensibilizarse para luz azul, verde o roja (es decir, en el intervalo de longitud de onda de entre 450 y 750 nm), para la luz violeta (es decir, en el intervalo de longitud de onda de entre 350 nm y 450 nm) o para luz infrarroja (es decir, en el intervalo de longitud de onda de entre 750 y 1.500 nm). Las fuentes de láser se emplean cada vez más para exponer un precursor de plancha de impresión sensibilizado para una longitud de onda láser correspondiente. Típicamente, puede utilizarse un láser Ar (488 nm) o un láser FD-YAG (532 nm) para exponer una plancha de fotopolímero sensibilizada para luz visible. La disponibilidad a gran escala y bajo coste de diodos de láser violeta o 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 de semiconductores que emiten en longitudes de onda de entre 350 nm y 450 nm utilizando un material InGaN. También puede utilizarse un diodo de láser infrarrojo que emite a aproximadamente 830 nm o un láser Nd-YAG que emite a aproximadamente 1.060 nm.

Típicamente, una plancha de fotopolímero se procesa en un revelador alcalino con un pH > 10 y a continuación se engoma con el fin de proteger la plancha de la contaminación, por ejemplo oxidación, huellas dactilares, grasas, aceite o polvo fino, o de daños, por ejemplo, de arañazos provocados durante la manipulación de la plancha.

Las planchas de fotopolímero se describen también en la bibliografía en la que las etapas de procesado en húmedo y engomado se sustituyen por un procesado en la prensa en el que un precursor expuesto se coloca en una prensa y se procesa en la prensa aplicando tinta y una solución de mojado para retirar las áreas no expuestas del soporte. Los métodos para preparar dichas planchas se describen en los documentos WO 93/05446, US 6 027 857, US 6 171 735, US 6 420 089, US 6 071 675, US 6 245 481, US 6 387 595, US 6 482 571, US 6 576 401, US 6 548 222, WO 03/087939, US 2003/16577 y US 2004/13968. También puede añadirse un compuesto para aumentar la adhesión entre el recubrimiento de fotopolímero y el soporte al precursor de plancha de impresión para aumentar la resistencia de las áreas expuestas durante la etapa de procesado y para mejorar la durabilidad de la plancha en el proceso de impresión como se describe en los documentos EP 851 299, EP 1 091 251, US 2004/214105, EP 1 491 356, US

2005/39620, EP 1 495 866, EP 1 500 498, EP 1 520 694 y EP 1 557 262.

Un problema asociado con el procesamiento en la prensa de tales planchas de impresión de fotopolímero es la falta de estabilidad a la luz del día, es decir, la imagen no es estable antes de procesarla, en consecuencia del curado de las áreas no expuestas cuando se exponen a luz ambiental y, por lo tanto, la plancha expuesta necesita procesarse dentro de un corto tiempo después de la exposición. Sin embargo, ya que el procesamiento en la prensa no es posible durante un trabajo de impresión, el usuario final debe esperar hasta que el trabajo de impresión previo se haya completado antes de que la plancha expuesta pueda montarse en la prensa y procesarse. Como resultado, la exposición de la plancha para el siguiente trabajo de impresión debe retrasarse hasta justo antes de la terminación del trabajo de impresión previo, a fin de evitar que la plancha sin procesar se vea afectada por la luz ambiental. Como alternativa, la plancha expuesta debe mantenerse en condiciones de luz de seguridad, pero esto reduce, a su vez, la facilidad de uso y la comodidad que se asocian normalmente, por ejemplo, con planchas de fotopolímero sensibles a la luz violeta e infrarroja.

## RESUMEN DE LA INVENCION

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método de fabricación de una plancha de impresión litográfica en el que el precursor de plancha de impresión litográfica fotocurable expuesto puede mantenerse en luz ambiental durante un tiempo ilimitado antes de montarse en la prensa y de iniciar la etapa de procesado en prensa. Este objeto se realiza mediante el método tal y como se define en la reivindicación 1, que tiene la característica específica que se usa un hexaarilbisimidazol o una sulfona de trihalometilo en la composición fotocurable de la capa registradora de imagen del precursor, y que, tras la exposición a modo de imagen, el precursor se trata a continuación con agua o una solución acuosa, eliminando así al menos una parte de la capa barrera de oxígeno y aumentando así la permeabilidad de oxígeno del recubrimiento hasta el punto que las áreas no expuestas del recubrimiento que están expuestas a luz ambiental no pueden curarse aún más debido al inactivado de radicales libres por oxígeno atmosférico. Una ventaja adicional consiste en que el recubrimiento en las áreas no expuestas no se elimina completamente del soporte y que este recubrimiento residual protege la superficie hidrófila del soporte de la contaminación y de daños.

Otras realizaciones específicas de la presente invención se definen en las reivindicaciones dependientes.

## DESCRIPCION DETALLADA DE LA PRESENTE INVENCION

De acuerdo con la presente invención se proporciona un método de fabricación de una plancha de impresión litográfica que comprende los pasos de :

(a) proporcionar un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto con una capa hidrófila y un recubrimiento aplicado sobre dicho soporte, en el que dicho recubrimiento comprende (i) al menos una capa registradora de imagen que comprende una composición fotocurable que comprende un compuesto que es capaz de formar radicales libres durante una exposición a modo de imagen y que se selecciona de entre un hexaarilbisimidazol o una sulfona de trihalometilo, y (ii) una capa barrera de oxígeno aplicada sobre ella que comprende un polímero soluble en agua o hinchable en agua,  
 (b) exponer a modo de imagen dicho recubrimiento,  
 (c) opcionalmente, calentar el precursor en una unidad de precalentamiento,  
 (d) tratar dicho precursor expuesto a modo de imagen con agua o una solución acuosa con el fin de eliminar al menos parcialmente la capa barrera de oxígeno, aumentando así la permeabilidad de oxígeno del recubrimiento hasta el punto que el curado de las áreas no expuestas del recubrimiento por luz ambiental se inhibe debido al inactivado de radicales libres por oxígeno,  
 (e) colocar el precursor tratado sobre un cilindro de plancha de una prensa de impresión litográfica, y  
 (f) revelar haciendo girar el cilindro de plancha mientras se alimenta líquido de mojado y/o tinta al recubrimiento, lo que permite eliminar áreas no expuestas de la capa registradora de imagen. Un método de este tipo se conoce del documento US-A 2003/0165777, excepto que en este documento el iniciador de radicales libres es 4-piperonil-2,6-bis(triclorometil)-s-triazina.

En la presente invención, el precursor de plancha de impresión se expone a modo de imagen fuera de la prensa por medio de una filmadora. El precursor usado en el método de la presente invención es un precursor negativo, es decir el recubrimiento se endurece en las áreas expuestas. Aquí, "endurecido" significa que el recubrimiento se vuelve insoluble o no dispersable para la solución de mojado y la tinta en la prensa y puede lograrse a través de la polimerización y/o reticulación del recubrimiento.

Después del proceso de exposición, el precursor de plancha se calienta opcionalmente, en lo sucesivo también denominado "precalentamiento", para mejorar o para acelerar la reacción de polimerización y/o de reticulación. Esta etapa de precalentamiento se realiza preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 80°C a 150°C y preferiblemente durante un tiempo de residencia de aproximadamente 5 segundos a 1 minuto y preferiblemente en una unidad de precalentamiento. La unidad de precalentamiento puede comprender elementos de calentamiento tales como lámparas IR, lámparas UV, aire caliente, rodillo calentado, etc.

Después del paso de exposición o del paso opcional del precalentamiento el precursor de plancha se trata con agua o una solución acuosa, lo que permite eliminar al menos parcialmente la capa barrera de oxígeno. Esta capa barrera de oxígeno está presente sobre la capa registradora de imagen y comprende un polímero soluble en agua o hinchable en agua. Por lo tanto, la permeabilidad de oxígeno del recubrimiento se aumenta hasta el punto que el curado de las áreas no expuestas del recubrimiento que están expuestas a luz ambiental se inhibe debido al inactivado de radicales libres por oxígeno atmosférico. Se obtiene una estabilidad mejorada de las áreas no expuestas del recubrimiento, es decir se imposibilita un curado indeseable de las áreas no expuestas en condiciones de luz ambiental, lo que resulta en una imagen litográfica estable a la luz del día.

Puesto que el recubrimiento en las áreas no expuestas no es eliminado completamente del soporte, la superficie hidrófila del soporte está protegida de la contaminación (por ejemplo oxidación) y de daños (por ejemplo arañazos) por el recubrimiento que permanece sobre la plancha. Por lo tanto, se obtiene una ventaja adicional que consiste en que no se requiere una etapa adicional de engomado para proteger la superficie del soporte en las áreas no expuestas.

Durante la etapa de procesado en prensa, el precursor de plancha tratado se coloca sobre el cilindro de plancha de la prensa de impresión y las áreas no expuestas del recubrimiento se eliminan haciendo girar el cilindro de plancha mientras se alimenta líquido de mojado y/o tinta al recubrimiento. Este procesado con agua o una solución acuosa tiene la ventaja que, durante la etapa de procesado en prensa, el recubrimiento residual en las áreas no expuestas se elimina rápidamente, es decir se obtiene una limpieza completa tras imprimir un pequeño número de hojas impresas. Por "limpieza" se entiende la eliminación del recubrimiento en las áreas no expuestas, descubriendo así la superficie hidrófila del soporte. Por lo tanto, el método de la presente invención tiene la ventaja que se observa una puesta en marcha más rápida de la plancha en la prensa. Por "puesta en marcha más rápida" se entiende una aceptación de tinta mejorada de las áreas expuestas.

#### El soporte

Un soporte litográfico particularmente preferido es un soporte de aluminio granulado y anodizado electroquímicamente. El granulado y anodizado de soportes de aluminio son técnicas comunes. El ácido usado para granular puede ser, por ejemplo, ácido nítrico o ácido sulfúrico. El ácido usado para el granulado preferiblemente comprende cloruro de hidrógeno. También pueden usarse mezclas, por ejemplo de cloruro de hidrógeno y ácido acético. Se conoce bien la relación entre los parámetros de granulado y anodizado electroquímico tales como la tensión del electrodo, la naturaleza y la concentración del electrolito ácido o consumo de energía por un lado y la calidad litográfica obtenida en términos de Ra y peso anódico ( $\text{g/m}^2$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formado sobre la superficie de aluminio) por otro lado. Pueden encontrarse más detalles sobre la relación entre diversos parámetros de producción y Ra o peso anódico en, por ejemplo, el artículo "*Management of Change in the Aluminium Printing Industry*" de F. R. Mayers, publicado en la revista ATB Metallurgie Journal, volumen 42 n.º 1-2 (2002), página 69.

El soporte de aluminio anodizado puede someterse a lo que se denomina tratamiento post-anódico para mejorar las propiedades hidrófilas de su superficie. Por ejemplo, el soporte de aluminio puede silicatarse tratando su superficie con una solución de silicato sódico a temperatura elevada, por ejemplo a  $95^\circ\text{C}$ . Otra alternativa es aplicar un tratamiento con fosfato que implica tratar la superficie de óxido de aluminio con una solución de fosfato que puede contener adicionalmente un fluoruro inorgánico. Además, la superficie de óxido de aluminio puede enjuagarse con una solución de ácido cítrico o de citrato. Este tratamiento puede realizarse a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada de entre aproximadamente  $30$  y  $50^\circ\text{C}$ . Otro tratamiento interesante consiste en enjuagar la superficie de óxido de aluminio con una solución de bicarbonato. Otro tratamiento adicional consiste en tratar la superficie de óxido de aluminio con ácido polivinil fosfónico, ácido polivinilmetilfosfónico, ésteres de ácido fosfórico de alcohol polivinílico, ácido polivinil sulfónico, ácido polivinil benceno sulfónico, ésteres de ácido sulfúrico de alcohol polivinílico y acetales de alcoholes polivinílicos formados por reacción con un aldehído alifático sulfonado.

Otro tratamiento post-anódico útil consiste en utilizar una solución de ácido poliacrílico o de un polímero que comprende al menos un 30% en moles de unidades monoméricas de ácido acrílico, por ejemplo GLASCOL E15, un ácido poliacrílico disponible en el mercado a través de ALLIED COLLOIDS.

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

El soporte también puede ser un soporte flexible que puede estar provisto de una capa hidrófila, denominada en lo sucesivo "capa base". El soporte flexible es, por ejemplo, papel, una película de plástico o aluminio. Los ejemplos preferidos de película de plástico son una película de polietilentereftalato, una película de polietilennaftalato, una película de acetato de celulosa, una película de poliestireno, una película de policarbonato, etc. El soporte de película de plástico puede ser opaco o transparente.

La capa base es preferiblemente una capa hidrófila reticulada obtenida a partir de un aglutinante hidrófilo reticulado con un agente de endurecimiento como formaldehído, glioxal, poliisocianato o tetra-alquilortosilicato hidrolizado. Particularmente se prefiere éste último. El espesor de la capa base hidrófila puede variar en un intervalo de entre 0,2

y 25  $\mu\text{m}$  y es, preferiblemente, de entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ . Pueden encontrarse más detalles de modos de realización preferidos de esta capa base en, por ejemplo, el documento EP-A 1 025 992.

El recubrimiento

5 El recubrimiento sobre el soporte comprende al menos una capa registradora de imagen que comprende una composición fotocurable. Dicha capa también es denominada "capa fotocurable" o "capa fotopolimerizable" en lo sucesivo en este documento. Dicha capa fotocurable puede ser recubierta de una capa de barrera de oxígeno que comprende un polímero soluble en agua o hinchable en agua. Dicho recubrimiento puede comprender además una  
10 capa intermedia entre la capa fotocurable y el soporte.

15 La composición fotocurable comprende un compuesto que es capaz de formar radicales libres durante una exposición a modo de imagen y que se selecciona de entre un hexaarilbisimidazol o una sulfona de trihalometilo, opcionalmente en presencia de un sensibilizador. La composición fotocurable puede comprender además un compuesto polimerizable, un aglutinante polimérico y un compuesto que es capaz de interactuar con el soporte, también denominado "compuesto promotor de la adhesión" en lo sucesivo en este documento. Preferiblemente, dicho compuesto promotor de la adhesión es un compuesto que comprende un grupo etilénicamente insaturado y puede estar presente en la capa fotocurable y/o en la capa intermedia, preferiblemente en la capa intermedia.

20 El espesor del recubrimiento varía preferiblemente entre 0,4 y 10  $\text{g}/\text{m}^2$ , más preferiblemente entre 0,5 y 5  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo más preferiblemente entre 0,6 y 3  $\text{g}/\text{m}^2$ .

25 La capa fotopolimerizable tiene un espesor de recubrimiento que varía preferiblemente entre 0,4 y 5,0  $\text{g}/\text{m}^2$ , más preferiblemente entre 0,5 y 3,0  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo más preferiblemente entre 0,6 y 2,2  $\text{g}/\text{m}^2$ .

30 La capa intermedia opcional tiene un espesor de recubrimiento que varía preferiblemente entre 0,001 y 1,5  $\text{g}/\text{m}^2$ , más preferiblemente entre 0,003 y 1,0  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo más preferiblemente entre 0,005 y 0,7  $\text{g}/\text{m}^2$ .

El compuesto promotor de la adhesión

35 El compuesto promotor de la adhesión es un compuesto capaz de interactuar con dicho soporte, preferiblemente un compuesto que tiene un enlace etilénicamente insaturado polimerizable por adición y un grupo funcional capaz de interactuar con el soporte, más preferiblemente un grupo funcional capaz de interactuar con un soporte de aluminio granulado y anodizado. Por "interaccionar" se entiende cada tipo de reacción física y/o química o proceso físico y/o químico mediante el (la) cual entre el grupo funcional y el soporte, se forma un enlace que puede ser un enlace covalente, un enlace iónico, un enlace complejo, un enlace coordinado o un enlace de tipo puente de hidrógeno y que puede formarse mediante un proceso de absorción, una reacción química, una reacción ácido base, una reacción de formación de complejos o una reacción de un grupo quelante o un ligando. El compuesto promotor de la adhesión está presente en la capa fotopolimerizable y/o en una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte.  
40

45 El compuesto promotor de la adhesión puede seleccionarse entre al menos uno de los compuestos de bajo peso molecular o compuestos poliméricos como se describe en el documento EP-A 1 851 299 de la línea 22 en la página 3 a la línea 1 en la página 4, el documento EP-A 1 500 498 del párrafo [0023] en la página 7 al párrafo [0052] en la página 20, el documento EP-A 1 495 866 del párrafo [0030] en la página 5 al párrafo [0049] en la página 11, el documento EP-A 1 091 251 del párrafo [0014] en la página 3 al párrafo [0018] en la página 20 y el documento EP-A 1 520 694 del párrafo [0023] en la página 6 al párrafo [0060] en la página 19. Los compuestos preferidos son aquellos compuestos que comprenden un grupo fosfato o fosfonato como grupo funcional capaz de adsorberse sobre el soporte de aluminio y que comprenden un grupo reactivo con un doble enlace etilénico polimerizable por adición, especialmente aquellos descritos en el documento EP-A 851 299 de la línea 22 en la página 3 a la línea 1 en la página 4 y el documento EP-A 1 500 498 del párrafo [0023] en la página 7 al párrafo [0052] en la página 20. Se prefieren también aquellos compuestos que comprenden grupos trialcóxi-silano, en lo sucesivo en ese documento también denominados grupos "trialcóxi silano", en los que el alquilo es preferiblemente metilo o etilo o en los que los grupos trialcóxi silano están hidrolizados al menos parcialmente a grupos silanol, como un grupo funcional capaz de adsorberse sobre el soporte, especialmente agentes de acoplamiento de silano que tienen un grupo reactivo con doble enlace etilénico polimerizable por adición como se describe en el documento EP-A 1 557 262 párrafo [0279] en la página 49 y el documento EP-A 1 495 866 del párrafo [0030] en la página 5 al párrafo [0049] en la página 11.  
50  
55

60 El compuesto promotor de la adhesión puede estar presente en la capa fotopolimerizable en una cantidad que varía entre el 1 y el 50% en peso, preferiblemente entre el 3 y el 30% en peso, más preferiblemente entre el 5 y el 20% en peso con respecto a los componentes no volátiles de la composición.

65 El compuesto promotor de la adhesión puede estar presente en la capa intermedia en una cantidad de al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 80% en peso, más preferiblemente al menos el 90% en peso, más preferiblemente un 100% en peso con respecto a los componentes no volátiles de la composición.

El compuesto polimerizable y el iniciador de polimerización

De acuerdo con una realización de la presente invención, dicho monómero u oligómero polimerizable es un monómero u oligómero que comprende al menos un grupo funcional epoxi o éter vinílico y dicho iniciador es un generador de ácido Bronsted capaz de generar ácido libre, opcionalmente en presencia de un sensibilizador, durante la exposición. En lo sucesivo en este documento dicho iniciador también es denominado "fotoiniciador catiónico" o "iniciador catiónico".

Los monómeros epoxi polifuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano carboxilato, bis-(3,4-epoxicicloheximetil) adipato, resina difuncional de bisfenol A y epiclorhidrina epoxi y resina epoxi multifuncional de epiclorhidrinatetrafenilol etano.

De acuerdo con una realización más preferida de la presente invención, dicho monómero u oligómero polimerizable es un compuesto etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo etilénico terminal, en lo sucesivo en este documento también denominado "monómero polimerizable por radicales libres". De acuerdo con la presente invención, dicho iniciador es un compuesto capaz de generar radicales libres durante la exposición y se selecciona de hexaarilbisimidazol o una sulfona de trihalometilo, opcionalmente en presencia de un sensibilizador.

Los monómeros polimerizables por radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, monómeros de (met)acrilato multifuncionales (tales como ésteres de (met)acrilato de etilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, etilenglicol etoxilado y trimetilpropano etoxilado, (met)acrilato uretanado multifuncional y met(acrilato) epoxilado, y diacrilatos de amina oligoméricos. Los monómeros (met)acrílicos también pueden tener otro grupo de doble enlace o epóxido, además del grupo (met)acrilato. Los monómeros de (met)acrilato pueden contener también una funcionalidad ácida (tal como ácido carboxílico) o básica (tal como amina).

De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición fotopolimerizable comprende un compuesto de hexaaril-bisimidazol (HABI; dímero de triaril-imidazol) como iniciador de fotopolimerización solo o en combinación con otros fotoiniciadores.

Un procedimiento para la preparación de hexaarilbisimidazol se describe en el documento DE 1470 154 y su uso en composiciones fotopolimerizables se documenta en los documentos EP 24 629, EP 107 792, US 4 410 621, EP 215 453 y DE 3 211 312. Los derivados preferidos son, por ejemplo, 2,4,5,2',4',5'-hexafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-bromofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2,4-diclorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-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, 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 típicamente varía del 0,01 al 30% en peso, preferiblemente del 0,5 al 20% en peso con respecto al peso total de los componentes no volátiles de la composición fotopolimerizable.

Puede obtenerse una sensibilidad muy alta en el contexto de la presente invención por combinación de un abrillantador óptico como sensibilizador y un hexaarilbisimidazol como fotoiniciador.

De acuerdo con otra realización, las trihalometilsulfonas son iniciadores en la composición fotocurable del precursor de la presente invención. Los compuestos de hexaarilbisimidazol se usan solos o en combinación con otros fotoiniciadores adecuados, en particular con cetonas aromáticas, sales onio aromáticas, peróxidos orgánicos, compuestos tio, compuestos de cetoxima éster, compuestos de azinio, compuestos de éster activo o compuestos que tienen un enlace carbono-halógeno.

En una realización preferida de la presente invención, los compuestos de hexaarilbisimidazol comprenden 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 usados en la composición fotopolimerizable de la presente invención.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, dicho monómero u oligómero polimerizable puede ser una combinación de un monómero u oligómero que comprende al menos un grupo funcional epoxi o éter vinílico y un compuesto etilénicamente insaturado polimerizable que tiene al menos un grupo terminal etilénico, y dicho iniciador puede ser una combinación de un iniciador catiónico y el iniciador de radicales libres. Un monómero u oligómero que comprende al menos un grupo funcional epoxi o éter vinílico y un compuesto etilénicamente insaturado polimerizable que tiene al menos un grupo etilénico terminal puede ser el mismo compuesto en el que el compuesto contiene tanto un grupo etilénico como un grupo epoxi o éter vinílico. Entre los ejemplos de dichos compuestos se incluyen monómeros acrílicos con funcionalidad epoxi, tales como acrilato de glicidilo. Entre los ejemplos de compuestos de iniciador catiónico se incluyen diversas sales onio tales como hexafluoroantimonato de diariliodonio y s-triazinas tales como 2,4-bis(triclorometil)-6-[(4-etoxietilenoxi)-fen-1-il]-s-triazina que son capaces de generar tanto radicales libres como ácido libre en presencia de un sensibilizador.

La capa fotopolimerizable también puede comprender un monómero multifuncional. Este monómero contiene al menos dos grupos funcionales seleccionados entre un grupo etilénicamente insaturado y/o un grupo epoxi o éter vinílico. Los monómeros multifuncionales particulares para usar en el recubrimiento de fotopolímero se describen en los documentos US 6 410 205, US 5 049 479, EP 1 079 276, EP 1 369 232, EP 1 369 231, EP 1 341 040, US 2003/0124460, EP 1 241 002, EP 1 288 720 y en el libro de referencia que incluye las referencias citadas : Chemistry & Technology UV & EB formulation for coatings, inks & paints - Volumen 3 - Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerisation of K. K. Dietliker - editado por P.K.T. Oldring - 1991 - ISBN 0 947798161. Se prefieren particularmente los monómeros multifuncionales de (met)acrilato de uretano que pueden usarse solos o en combinación con otros monómeros multifuncionales de (met)acrilato.

La capa fotopolimerizable también puede comprender un co-iniciador. Típicamente, se usa un co-iniciador en combinación con el iniciador de radicales libres. Los co-iniciadores particulares para usar en el recubrimiento de fotopolímero se describen en los documentos US 6 410 205, US 5 049 479, EP 1 079 276, EP 1 369 232, EP 1 369 231, EP 1 341 040, US 2003/0124460, EP 1 241 002, EP 1 288 720 y en el libro de referencia que incluye las referencias citadas : Chemistry & Technology UV & EB formulation for recubrimientos, inks & paints - Volumen 3 - Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerisation de K. K. Dietliker - editado por P.K.T. Oldring - 1991 - ISBN 0 947798161.

La capa fotopolimerizable también puede comprender un inhibidor. Los inhibidores particulares para usar en el recubrimiento de fotopolímero se describen en los documentos US 6 410 205, EP 1 288 720 y la solicitud de patente no publicada EP-A 04101955, presentada el 6/5/2004.

#### Aglutinante de la capa fotopolimerizable

La capa fotocurable también puede comprender un aglutinante. Este aglutinante puede seleccionarse entre un amplio conjunto de polímeros orgánicos. También pueden usarse composiciones de diferentes aglutinantes. Los aglutinantes útiles incluyen, por ejemplo, polialquileño clorado (en particular polietileno clorado y polipropileno clorado), alquil ésteres o alquencil ésteres de ácido polimetacrílico (en particular (met)acrilato de polimetilo, (met)acrilato de polietilo, (met)acrilato de polibutilo, (met)acrilato de poliisobutilo, (met)acrilato de polihexilo, (met)acrilato de poli(2-etilhexilo) y (met)acrilato de polialquilo, copolímeros de alquil ésteres o alquencil ésteres de ácido (met)acrílico con otros monómeros copolimerizables (en particular con (met)acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno y/o butadieno), cloruro de polivinilo (PVC, copolímeros de cloruro de vinilo/(met)acrilonitrilo, cloruro de polivinilideno (PVDC), copolímeros de cloruro de vinilideno/(met)acrilonitrilo, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona o vinilpirrolidona alquilada, polivinil caprolactama, copolímeros de vinil caprolactama, poli(met)acrilonitrilo, copolímeros de (met)acrilonitrilo/estireno, copolímeros de (met)acrilamida/(met)acrilato de alquilo, terpolímeros de (met)acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), poliestireno, poli( $\alpha$ -metilestireno), poliamidas, poliuretanos, poliésteres, metil celulosa, etil celulosa, acetil celulosa, hidroxil-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)celulosa, carboximetil celulosa, polivinil formal y polivinil butiral. Los aglutinantes particularmente preferidos son polímeros que tienen vinilcaprolactama, vinilpirrolidona o vinilpirrolidona alquilada como unidades monoméricas. Los polímeros de vinilpirrolidona alquilada pueden obtenerse injertando alfa-olefinas sobre la estructura del polímero de vinilpirrolidona. Los ejemplos típicos de dichos productos son los polímeros Agrimer AL Graft disponibles en el mercado en ISP. La longitud del grupo de alquilación puede variar de C<sub>4</sub> a C<sub>30</sub>. Otros aglutinantes útiles son aglutinantes que contienen grupos carboxilo, en particular copolímeros que contienen unidades monoméricas de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados o unidades monoméricas de ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados (preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido protónico, ácido vinilacético, ácido maleico o ácido itacónico). Por el término "copolímeros" debe entenderse, en el contexto de la presente invención, polímeros que contienen unidades de al menos 2 monómeros diferentes, así como también terpolímeros y polímeros mixtos superiores. Los ejemplos particulares de copolímeros útiles son aquellos que contienen unidades de ácido (met)acrílico y unidades de (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de alilo y/o (met)acrilonitrilo así como copolímeros que contienen unidades de ácido crotónico y unidades de (met)acrilatos de alquilo y/o copolímeros de (met)acrilonitrilo y ácido vinilacético/(met)acrilato de alquilo. También son adecuados los copolímeros que contienen unidades de anhídrido maleico o monoalquil ésteres de ácido maleico. Entre estos están, por ejemplo, los copolímeros que contienen unidades de anhídrido maleico y estireno, éteres o ésteres insaturados o hidrocarburos alifáticos insaturados y los productos de esterificación obtenidos a partir de dichos copolímeros. Otros aglutinantes adecuados son productos que pueden obtenerse a partir de la conversión de polímeros que contienen hidroxilo con anhídridos dicarboxílicos intramoleculares. Otros aglutinantes útiles son polímeros en los que están presentes grupos con átomos de hidrógeno ácido, algunos o todos de los cuales se convierten con isocianatos activados. Los ejemplos de estos polímeros son productos obtenidos por conversión de polímeros que contienen hidroxilo con isocianatos de sulfonilo alifáticos o aromáticos o isocianatos de ácido fosfínico. También son adecuados polímeros con grupos hidroxilo alifáticos o aromáticos, por ejemplo copolímeros que contienen unidades de (met)acrilatos de hidroxialquilo, alcohol alílico, hidroxiestireno o alcohol vinílico, así como resinas epoxi, con la condición de que porten un número suficiente de grupos OH libres. El aglutinante útil particular y los aglutinantes reactivos útiles particulares se describen en los documentos EP 1 369 232, EP 1 369 231, EP 1 341 040, US 2003/0124460, EP 1 241 002, EP 1 288 720, US 6 027 857, US 6 171 735 y US 6 420 089.

Los polímeros orgánicos usados como aglutinantes tienen un peso molecular medio típico  $M_w$  entre 600 y 700.000 preferiblemente entre 1.000 y 350.000. Se da preferencia adicionalmente a polímeros que tienen un número de ácido entre 10 y 250, preferiblemente 20 a 200 o un número de hidroxilo entre 50 y 750, preferiblemente entre 100 y 500. La cantidad de aglutinante o aglutinantes generalmente varía del 10 al 90% en peso, preferiblemente del 20 al 80% en peso con respecto al peso total de los componentes no volátiles de la composición.

También son aglutinantes particularmente adecuados los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico que preferiblemente comprenden alcohol vinílico en una cantidad del 10 al 98% en moles de alcohol vinílico, más preferiblemente entre el 20 y el 95% en moles, lo más preferiblemente entre el 30 y 75% en moles, obteniéndose los mejores resultados con un 40 al 56% en moles de alcohol vinílico. El valor de éster, medido por el método como se define en DIN 53 401, de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico varía preferiblemente entre 25 y 700 mg de KOH/g, más preferiblemente entre 50 y 500 mg de KOH/g, lo más preferiblemente entre 100 y 300 mg de KOH/g. La viscosidad de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico se mide en una solución acuosa al 4% en peso a 20°C como se define en DIN 53 015 y la viscosidad varía preferiblemente entre 3 y 60 mPa.s, más preferiblemente entre 4 y 30 mPa.s, lo más preferiblemente entre 5 y 25 mPa.s. El peso molecular medio  $M_w$  de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico varía preferiblemente entre 500 y 500.000 mg/mol, más preferiblemente entre 10.000 y 400.000 g/mol, lo más preferiblemente aún entre 15.000 y 250.000 g/mol.

Otros aglutinantes adecuados se describen en el documento EP 152 819 B1 en la página 2 línea 50 - página 4 línea 20 y en el documento EP 1 043 627 B1 en el párrafo [0013] en la página 3.

El aglutinante polimérico también puede comprender una cadena principal hidrófoba y grupos pendientes que incluyen, por ejemplo, un segmento hidrófilo de poli(óxido de alquileo). El aglutinante polimérico también puede incluir grupos ciano pendientes unidos a la cadena principal hidrófoba. También puede emplearse una combinación de dichos aglutinantes. Generalmente, el aglutinante polimérico es un sólido a temperatura ambiente y es típicamente un termoplástico no elastomérico. El aglutinante polimérico comprende tanto áreas hidrófilas como áreas hidrófobas, que se cree que son importantes para potenciar la diferenciación de las áreas expuestas y no expuestas facilitando la capacidad de revelado. Generalmente, el aglutinante polimérico se caracteriza por un peso molecular medio en número ( $M_n$ ) en el intervalo de aproximadamente 10.000 a 250.000, más habitualmente en el intervalo de aproximadamente 25.000 a 200.000. La composición polimerizable puede comprender partículas discretas del aglutinante polimérico. Preferiblemente, las partículas discretas son partículas del aglutinante polimérico que están suspendidas en la composición polimerizable. La presencia de partículas discretas tiende a promover la capacidad de revelado de las áreas no expuestas. Los ejemplos específicos de los aglutinantes poliméricos de acuerdo con esta realización se describen en los documentos US 6 899 994, US 2004/0260050, US 2005/0003285, US 2005/0170286 y US 2005/0123853. Además del aglutinante polimérico de esta realización la capa formadora de imagen puede comprender adicionalmente uno o más co-aglutinantes. Los co-aglutinantes típicos son polímeros solubles en agua o dispersables en agua, tales como derivados de celulosa, alcohol polivinílico, ácido poliacrílico, ácido poli(met)acrílico, poli vinil pirrolidona, poli-lactida, ácido poli vinil fosfónico, copolímero sintéticos tales como el copolímero de un (met)acrilato de alcoxi polietilenglicol. Los ejemplos específicos de co-aglutinantes se describen en los documentos US 2004/0260050, US 2005/0003285 y US 2005/0123853. Los precursores de la plancha de impresión, cuya capa formadora de imagen comprende un aglutinante y opcionalmente un co-aglutinante de acuerdo con esta realización, se describen más detalladamente en los documentos US 2004/0260050, US 2005/0003285 y US 2005/0123853.

#### 45 Tensioactivo

Pueden añadirse diversos tensioactivos en la capa fotopolimerizable para permitir o mejorar la revelabilidad del precursor con una solución de engomado. Pueden usarse tanto tensioactivos poliméricos como tensioactivos de bajo peso molecular. Se prefieren los tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos no iónicos preferidos son polímeros y oligómeros que contienen uno o más segmentos poliéter (tal como polietilenglicol, polipropilenglicol y copolímero de etilenglicol y propilenglicol). Los ejemplos de tensioactivos no iónicos preferidos son copolímeros de bloque de propilenglicol y etilenglicol (también denominado copolímero de bloque de óxido de propileno y óxido de etileno); oligómeros de acrilato etoxilados o propoxilados; y alquilfenoles polietoxilados y alcoholes grasos polietoxilados. El tensioactivo no iónico se añade preferiblemente en una cantidad que varía entre el 0,1 y 30% en peso del recubrimiento, más preferiblemente entre el 0,5 y el 20% y lo más preferiblemente entre el 1 y el 15%.

#### Sensibilizador

La composición fotocurable también puede incluir un sensibilizador. Los sensibilizadores altamente preferidos son sensibilizadores absorbentes de luz violeta que tienen un espectro de absorción entre 350 nm y 450 nm, preferiblemente entre 370 nm y 420 nm, más preferiblemente entre 390 nm y 415 nm. Los sensibilizadores preferidos particulares se describen en el documento EP 1 349 006 párrafo [0007] a [0009], en el documento EP-A-3103499, presentado el 22/09/2003, y en el documento WO 2004/047930, incluyendo las referencias citadas en esta solicitud de patente. Otros sensibilizadores altamente preferidos son tintes absorbentes de luz infrarroja que tienen un espectro de absorción entre 750 nm y 1300 nm, preferiblemente entre 780 nm y 1.200 nm, más preferiblemente entre 800 nm y 1100 nm. Los sensibilizadores preferidos son tintes de heptametinciano,

especialmente los tintes descritos en el documento EP 1 359 008 del párrafo [0030] al [0032]. Otros sensibilizadores preferidos son sensibilizadores absorbedores de luz azul, verde o roja que tienen un espectro de absorción entre 450 nm y 750 nm. Los sensibilizadores útiles pueden seleccionarse entre los tintes sensibilizadores descritos en los documentos US 6 410 205, US 5 049 479, EP 1 079 276, EP 1 369 232, EP 1 369 231, EP 1 341 040, US 2003/0124460, EP 1 241 002 y EP 1 288 720.

#### Colorante

La capa fotopolimerizable u otra capa del recubrimiento también puede comprender un colorante. El colorante puede estar presente en la capa fotopolimerizable o en una capa diferente por debajo o por encima de la capa fotopolimerizable. Después del procesado con agua o una solución acuosa, al menos parte del colorante permanece sobre las áreas de recubrimiento endurecidas y puede producirse una imagen visible sobre el soporte retirando al menos parte de la capa superficial que contiene opcionalmente un colorante, en las áreas no expuestas.

El colorante puede ser un tinte o un pigmento. Puede usarse un tinte o pigmento como colorante cuando la capa que comprende el tinte o pigmento es coloreada para el ojo humano.

El colorante puede ser un pigmento. Pueden usarse diversos tipos de pigmentos tales como pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos, negro de humo, pigmentos metálicos en polvo y pigmentos fluorescentes. Se prefieren los pigmentos orgánicos.

Los ejemplos específicos de pigmentos orgánicos incluyen pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinacridonaquinona, pigmentos de dioxazina, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de antrapirimidina, pigmentos de antrantrona, pigmentos de indantrona, pigmentos de flavantrona, pigmentos de perileno, pigmentos de dicetopirrolopirrol, pigmentos de perinona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de antraquinona, pigmentos de tioíndigo, pigmentos de bencimidazolona, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de azometina y pigmentos azoicos.

Los ejemplos específicos de pigmentos que pueden usarse como colorante son los siguientes (en este documento C.I. es una abreviatura para Colour Index (*Índice de Color*); por pigmento coloreado azul se entiende un pigmento que parece azul para el ojo humano (los otros pigmentos coloreados deben entenderse de una manera análoga) :

- Pigmentos de color azul que incluyen C.I. Pigment Blue 1, C.I. Pigment Blue 2, C.I. Pigment Blue 3, C.I. Pigment Blue 15 : 3, C.I. Pigment Blue 15 : 4, C.I. Pigment Blue 15 : 34, C.I. Pigment Blue 16, C.I. Pigment Blue 22, C.I. Pigment Blue 60 y similares; y C.I. Vat Blue 4, C.I. Vat Blue 60 y similares;

- Pigmentos de color rojo azul que incluyen C.I. Pigment Red 5, C.I. Pigment Red 7, C.I. Pigment Red 12, C.I. Pigment Red 48 (Ca), C.I. Pigment Red 48 (Mn), C.I. Pigment Red 57 (Ca), C.I. Pigment Red 57 : 1, C.I. Pigment Red 112, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 123, C.I. Pigment Red 168, C.I. Pigment Red 184, C.I. Pigment Red 202, y C.I. Pigment Red 209;

- Pigmentos de color amarillo que incluyen C.I. Pigment Yellow 1, C.I. Pigment Yellow 2, C.I. Pigment Yellow 3, C.I. Pigment Yellow 12, C.I. Pigment Yellow 13, C.I. Pigment Yellow 14C, C.I. Pigment Yellow 16, C.I. Pigment Yellow 17, C.I. Pigment Yellow 73, C.I. Pigment Yellow 74, C.I. Pigment Yellow 75, C.I. Pigment Yellow 83, C.I. Pigment Yellow 93, C.I. Pigment Yellow 95, C.I. Pigment Yellow 97, C.I. Pigment Yellow 98, C.I. Pigment Yellow 109, C.I. Pigment Yellow 110, C.I. Pigment Yellow 114, C.I. Pigment Yellow 128, C.I. Pigment Yellow 129, C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Yellow 150, C.I. Pigment Yellow 151, C.I. Pigment Yellow 154, C.I. Pigment Yellow 155, C.I. Pigment Yellow 180, y C.I. Pigment Yellow 185;

- Pigmentos de color naranja que incluyen C.I. Pigment Orange 36, C.I. Pigment Orange 43, y una mezcla de estos pigmentos;

- Pigmentos de color verde que incluyen C.I. Pigment Green 7, C.I. Pigment Green 36, y una mezcla de estos pigmentos;

- Pigmentos de color negro que incluyen los fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation, por ejemplo, N.° 2300, N.° 900, MCF 88, N.° 33, N.° 40, N.° 45, N.° 52, MA 7, MA 8, MA 100 y N.° 2200 B; los fabricados por Columbian Carbon Co., Ltd., por ejemplo, Raven 5750, Raven 5250, Raven 5000, Raven 3500, Raven 1255 y Raven 700; los fabricados por Cabot Corporation, por ejemplo, Regal 400 R, Regal 330 R, Regal 660 R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300 y Monarch 1400; y los fabricados por Degussa, por ejemplo, Color Black FW 1, Color Black FW 2, Color Black FW 2 V, Color Black FW 18, Color Black FW 200, Color Black S 150, Color Black S 160, Color Black S 170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140 U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, y Special Black 4.

También pueden usarse otros tipos de pigmentos tales como pigmentos marrones, pigmentos violeta, pigmentos fluorescentes y pigmentos metálicos en polvo como colorante. Los pigmentos pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más pigmentos como colorante.

Se prefieren los pigmentos de color azul, incluidos los pigmentos cian.

Los pigmentos pueden usarse con o sin someterlos a un tratamiento superficial de las partículas de pigmento. Preferiblemente, los pigmentos se someten a un tratamiento superficial. Los métodos de tratamiento superficial incluyen métodos de aplicación de un recubrimiento superficial de resina, métodos de aplicación de tensioactivos y métodos de enlace de un material reactivo (por ejemplo, un agente de acoplamiento de silano, un compuesto epoxi, poliisocianato o similares) a la superficie del pigmento. Ejemplos adecuados de pigmentos con tratamiento superficial son los pigmentos modificados descritos en el documento WO 02/04210. Se prefieren específicamente como colorante de la presente invención los pigmentos modificados de color azul descritos en el documento WO 02/04210.

Los pigmentos tienen un tamaño de partícula que es preferiblemente inferior a 10  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente inferior a 5  $\mu\text{m}$  y particularmente preferiblemente inferior a 3  $\mu\text{m}$ . El método para dispersar los pigmentos puede ser cualquier método de dispersión conocido y utilizado para la producción de tinta o tóner o similares. Las máquinas de dispersión incluyen un dispersador ultrasónico, un molino de arena, un attritor, un molino de perlas, un súper molino, un molino de bolas, un dispersador de alta velocidad ("impeller"), un dosificador, un molino KD, un molino coloidal, un "dynatron", un molino de tres rodillos y un amasador de presión. El documento "Latest Pigment Applied Technology" (CMC Publications, publicado en 1986) describe más detalles de las mismas.

Puede omitirse un agente dispersante en la preparación de dispersiones de los denominados pigmentos autodispersables. Ejemplos específicos de pigmentos autodispersables son pigmentos que se someten a un tratamiento superficial que hace que la superficie del pigmento sea compatible con el líquido dispersado. Ejemplos típicos de pigmentos autodispersables en un medio acuoso son pigmentos que presentan grupos iónicos o ionizables o cadenas de óxido de polietileno acopladas a la superficie de la partícula. Ejemplos de grupos iónicos o ionizables son grupos ácidos o sales de los mismos tales como un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfórico o un grupo ácido fosfónico y sales de metales alcalinos de dichos ácidos. El documento WO 02/04210 describe ejemplos adecuados de pigmentos autodispersables, los cuales se prefieren en la presente invención. Se prefieren los pigmentos autodispersables de color azul descritos en el documento WO 02/04210.

Típicamente, la cantidad de pigmento en el recubrimiento puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,005  $\text{g}/\text{m}^2$  a 2  $\text{g}/\text{m}^2$ , preferiblemente aproximadamente 0,007  $\text{g}/\text{m}^2$  a 0,5  $\text{g}/\text{m}^2$ , más preferiblemente de aproximadamente 0,01  $\text{g}/\text{m}^2$  a 0,2  $\text{g}/\text{m}^2$  y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,01  $\text{g}/\text{m}^2$  a 0,1  $\text{g}/\text{m}^2$ .

El colorante también puede ser un tinte. Puede usarse cualquier tinte conocido, tal como los tintes disponibles en el mercado o los tintes descritos, por ejemplo, en "Dye Handbook" (editado por la Organic Synthetic Chemistry Association, publicado en 1970) que son coloreados para el ojo humano, pueden usarse como colorante en el recubrimiento fotopolimerizable. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen tintes azoicos, tintes azoicos de sal-complejo metálico, tintes azoicos de pirazolona, tintes de antraquinona, tintes de ftalocianina, tintes de carbonio, tintes de quinonimina, tintes de metino y similares. Se prefieren los tintes de ftalocianina. Los tintes adecuados son tintes orgánicos formadores de sal y pueden seleccionarse entre tintes solubles en aceite y tintes básicos. Los ejemplos específicos de los mismos son (en este documento CI es una abreviatura para Colour Index) Oil Yellow 101, Oil Yellow 103, Oil Pink 312, Oil Green BG, Oil Blue GOS, Oil Blue 603, Oil Black BY, Oil Black BS, Oil Black T-505, Victoria Pure Blue, Crystal Violet (CI42555), Methyl Violet (CI42535), Ethyl Violet, Rhodamine B (CI415170B), Malachite Green (CI42000) y Methylene Blue (CI52015). También pueden usarse como colorante los tintes descritos en el documento GB 2 192 729.

Típicamente, la cantidad de tinte en el recubrimiento puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,05  $\text{g}/\text{m}^2$  a 2  $\text{g}/\text{m}^2$ , preferiblemente de aproximadamente 0,007  $\text{g}/\text{m}^2$  a 0,5  $\text{g}/\text{m}^2$ , más preferiblemente de aproximadamente 0,01  $\text{g}/\text{m}^2$  a 0,2  $\text{g}/\text{m}^2$ , lo más preferiblemente aproximadamente 0,01  $\text{g}/\text{m}^2$  a 0,1  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Agente de formación de una imagen directamente visible

La capa fotopolimerizable u otra capa del recubrimiento también puede contener un agente de formación de una imagen directamente visible, es decir un compuesto capaz de modificar el color del recubrimiento a través de la exposición. Tras la exposición a modo de imagen del precursor puede obtenerse una imagen visible, en lo sucesivo también denominada "imagen directamente visible". El agente de formación de una imagen directamente visible puede ser un compuesto tal como descrito en el documento EP-A-1 491 356, desde párrafo [0116] hasta [0119], página 19 y 20, y en el documento US 2005/8971, desde párrafo [0168] hasta [0172], página 17. Los agentes de formación de una imagen directamente preferidos son los compuestos descritos en la solicitud PCT no publicada PCT/EP 2005/053141, presentada el 01.07.2005, línea 1 a la página 9 hasta línea 27 a la página 20. Son mas preferidos los tintes absorbentes de rayos infrarrojos tal como se describen en la solicitud de patente no publicada EP 05 105 440.1, presentada el 21.06.2005, de la línea 32 a la página 5 hasta la línea 9 a la página 32.

El contraste

El contraste de la imagen formada después de la exposición a modo de imagen y el tratamiento con agua o una solución acuosa se define como la diferencia entre la densidad óptica en el área expuesta y la densidad óptica en el área no expuesta, y este contraste es preferiblemente tan alto como sea posible. Esto posibilita al usuario final establecer inmediatamente si el precursor ya se ha expuesto y procesado o no con una solución de goma, para distinguir las diferentes selecciones de color e inspeccionar la calidad de la imagen sobre el precursor de plancha tratado.

El contraste aumenta con el aumento de la densidad óptica en el área expuesta y/o la disminución de la densidad óptica en las áreas no expuestas. La densidad óptica en el área expuesta puede aumentarse con la cantidad y el coeficiente de extinción del colorante que permanece en las áreas expuestas y la intensidad del color formado por el agente de formación de una imagen directamente visible. En las áreas no expuestas se prefiere que la cantidad de colorante sea tan baja como sea posible y que la intensidad del agente de formación de una imagen directamente visible de color sea tan baja como sea posible. La densidad óptica puede medirse en reflectancia mediante un densitómetro óptico equipado con diversos filtros (por ejemplo, cian, magenta, amarillo). La diferencia en la densidad óptica en el área expuesta y en el área no expuesta tiene preferiblemente un valor de al menos 0,3, más preferiblemente al menos 0,4 y lo más preferiblemente al menos 0,5. No hay un límite superior específico para el valor de contraste, aunque típicamente el contraste no es superior a 3,0 o incluso no superior a 2,0. Para obtener un buen contraste visual para un observador humano, el tipo de color del colorante puede también ser importante. Los colores preferidos para el colorante son los colores cian o azul, es decir, por color azul entendemos un color que parece azul para el ojo humano.

#### La capa protectora superficial

De acuerdo con la presente invención, el recubrimiento comprende una capa superficial que actúa como una capa de barrera de oxígeno, en lo sucesivo también denominada "capa de sobrerrecubrimiento" o "sobrerrecubrimiento". Los aglutinantes preferidos que pueden usarse en la capa superficial son alcohol polivinílico y los polímeros descritos en los documentos EP-A-3103498, presentado el 22/09/2003, US 6 410 205 y EP 1 288 720, incluyendo las referencias citadas en estas patentes y solicitudes de patente. El aglutinante lo más preferido para la capa superficial es alcohol polivinílico. El alcohol polivinílico tiene preferiblemente un grado de hidrólisis que varía entre el 74% en moles y el 99% en moles. El peso molecular medio en peso del alcohol polivinílico puede medirse mediante la viscosidad de una solución acuosa al 4% en peso a 20°C como se define en DIN 53 015, y este número de viscosidad varía preferiblemente entre 3 y 26, más preferiblemente entre 3 y 15 y lo más preferiblemente entre 3 y 10.

El espesor de recubrimiento de la capa superficial es preferiblemente entre 0,25 y 1,75 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente entre 0,25 y 1,3 g/m<sup>2</sup> y lo más preferiblemente entre 0,25 y 1,0 g/m<sup>2</sup>. En una realización más preferida de la presente invención, la capa superficial tiene un espesor de recubrimiento entre 0,25 y 1,75 g/m<sup>2</sup> y comprende un alcohol polivinílico que tiene un grado de hidrólisis que varía entre el 74% en moles y el 99% en moles y un número de viscosidad como se ha definido anteriormente que varía entre 3 y 26.

La capa superficial también puede comprender un componente seleccionado de entre los compuestos de la solución de goma como se ha descrito anteriormente.

#### Exposición

La etapa de exposición a modo de imagen se realiza fuera de la prensa en una filmadora, es decir, en un aparato de exposición adecuado para la exposición a modo de imagen del precursor mediante un láser tal como un diodo láser que emite a aproximadamente 830 nm, un láser Nd-YAG que emite a aproximadamente 1060 nm, un láser violeta que emite a aproximadamente 400 nm o un láser de gas tal como un láser AR o mediante una exposición UV modulada digitalmente, por ejemplo mediante dispositivos de espejo digitales o mediante una exposición convencional en contacto con una máscara. En una realización preferida de la presente invención, el precursor se expone a modo de imagen mediante un láser que emite luz infrarroja o luz violeta.

#### Pre calentamiento

Después de esta etapa de exposición a modo de imagen, el precursor puede calentarse en una unidad de pre calentamiento para potenciar o acelerar la reacción de polimerización y/o la reacción de reticulación. En una realización preferida, esta etapa de pre calentamiento puede realizarse dentro de menos de 10 minutos, preferiblemente dentro de menos de 5 minutos, más preferiblemente dentro de menos de 1 minuto, y lo más preferiblemente el pre calentamiento se realiza inmediatamente después de la exposición a modo de imagen, es decir dentro de menos de 30 segundos. No hay límite de tiempo antes de que pueda iniciar la etapa de calentamiento, aunque el precursor se calienta tan pronto como sea posible después de exponerlo, normalmente después de unos pocos segundos para transportar la plancha a la unidad de pre calentamiento e iniciar el proceso de calentamiento. En esta etapa de pre calentamiento, el precursor se calienta a una temperatura de preferiblemente 80°C a 150°C y durante un tiempo de permanencia de preferiblemente 5 segundos a 1 minuto. La unidad de pre calentamiento está provista preferiblemente con elementos calefactores tales como lámparas de IR, lámparas de

UV, aire calentado, un rodillo metálico calentado, etc.

Tratamiento con agua o una solución acuosa

5 Después de la exposición a modo de imagen o de la etapa opcional del precalentamiento, el precursor se trata con agua o una solución acuosa, lo que permite eliminar al menos parte de la capa barrera de oxígeno y aumentar la permeabilidad de oxígeno del recubrimiento hasta el punto que las áreas no expuestas del recubrimiento que están expuestas a luz ambiental no pueden curarse aún más debido al inactivado de radicales libres por oxígeno  
10 atmosférico. Puesto que, en este tratamiento, el recubrimiento no se elimina completamente del soporte en las áreas no expuestas, la superficie hidrófila del soporte es protegida por el recubrimiento que permanece sobre la plancha. En una realización preferida de la presente invención, el recubrimiento que permanece sobre la plancha después de este tratamiento, es sustancialmente la capa fotocurable o parte de la capa fotocurable.

15 En este tratamiento, al menos parte de la capa barrera de oxígeno se elimina suministrando agua o una solución acuosa, preferiblemente agua, al recubrimiento del precursor. La temperatura del agua o de la solución acuosa usada en este tratamiento se encuentra preferiblemente entre 10 °C y 85 °C, más preferiblemente entre 15 °C y 65 °C y lo más preferiblemente entre 18 °C y 55 °C. Pueden usarse varios métodos tales como el método utilizado en las máquinas de revelado tradicionales en las que el agua o la solución acuosa se aplica a la plancha mediante frotación con un paño impregnado, bañado, pulverización, chorro, cada técnica de recubrimiento tal como el  
20 recubrimiento por centrifugación, el recubrimiento con rodillo, el recubrimiento con boquillas de ranura ancha o el recubrimiento por grabado, el recubrimiento por vertido, manualmente o en un aparato de procesamiento automático, opcionalmente en combinación con frotado mecánico, por ejemplo con un cepillo giratorio. Una característica esencial de esta técnica consiste en que al menos parte del recubrimiento permanece sobre la plancha con el fin de proteger la superficie hidrófila en las áreas no expuestas. En una realización preferida de la presente invención, al menos 3% en peso del recubrimiento permanece sobre la plancha, más preferiblemente al menos 5% en peso y lo más preferiblemente al menos 6% en peso. En otra realización preferida de la presente invención, se elimina al menos 70% en peso de la capa barrera de oxígeno, más preferiblemente al menos 85% en peso y lo más preferiblemente la capa barrera de oxígeno se elimina sustancialmente completamente. En otra realización preferida de la presente invención, la cantidad de recubrimiento que permanece sobre la plancha es de al menos 0,1 g/m<sup>2</sup>,  
25 más preferiblemente de al menos 0,13 g/m<sup>2</sup> y lo más preferiblemente de al menos 0,15 g/m<sup>2</sup>.

30 En este tratamiento se usa agua o una solución acuosa, preferiblemente se usa agua. El término acuoso incluye agua o mezclas de agua con disolventes orgánicos miscibles en agua, tales como alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, 2-propanol, butanol, alcohol iso-amílico, octanol, alcohol cetílico, etc.; glicoles, por ejemplo etilenglicol; glicerina; N-metil pirrolidona, metoxipropanol y cetonas, por ejemplo 2-propanona y 2-butanona, etc. El disolvente orgánico miscible en agua puede estar presente en estas mezclas como máximo al 50% en peso, preferiblemente menos del 20% en peso, más preferiblemente menos de 10% en peso, y lo más preferiblemente no hay disolvente orgánico presente en la solución acuosa.

35 La solución acuosa puede comprender además un compuesto solubilizado o dispersado en agua o una mezcla de agua y un disolvente miscible en agua. Dichos compuestos pueden seleccionarse de entre los compuestos usados en una solución de engomado como se ha descrito en la solicitud de patente no publicada PCT/EP 2005/052298 de la línea 1 en la página 6 a la línea 35 en la página 11.

40 45 Procesado en prensa

El precursor expuesto, opcionalmente expuesto y precalentado, se procesa en la prensa, es decir, mientras el precursor se coloca en el cilindro de plancha de una prensa de impresión litográfica, haciendo girar dicho cilindro de plancha mientras se suministra el líquido de mojado y/o la tinta al recubrimiento del precursor. En una realización preferida, sólo se suministra líquido de mojado a la plancha durante la puesta en marcha de la prensa. Después de un número de revoluciones del cilindro de plancha, preferiblemente menos de 50 y lo más preferiblemente menos de 5 revoluciones, también se inicia el suministro de tinta. En una realización alternativa, el suministro de un líquido de mojado y de tinta puede iniciarse simultáneamente o puede suministrarse sólo tinta durante un número de revoluciones antes de iniciar el suministro de líquido de mojado.

50 55 EJEMPLOS

Preparación del soporte de aluminio S-1 :

60 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<sub>4</sub><sup>2-</sup> y 5 g/l de iones de Al<sup>3+</sup> a una temperatura de 37 °C y a una densidad de corriente de aproximadamente 100 A/dm<sup>2</sup>. 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 sometió a oxidación anódica durante  
65

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/dm<sup>2</sup>, después se lavó con agua desmineralizada durante 7 segundos y se sometió a un post-tratamiento durante 4 segundos rociando una solución que contenía 2,2 g/l de ácido polivinilfosfónico a 70°C, se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,5 segundos y se secó a 120°C durante 7 segundos.

5 El soporte de aluminio resultante se caracterizó por presentar una rugosidad superficial Ra de 0,35-0,4 µm, medida mediante un interferómetro NT1100, y tenía un peso anódico de 4,0 g/m<sup>2</sup>.

Preparación del soporte de aluminio S-2 :

10 La preparación de este soporte se lleva a cabo de la misma manera como se ha descrito para el soporte S-1, excepto que la capa de ácido polivinilfosfónico se elimina parcialmente por tratamiento con PD91, una solución reveladora alcalina acuosa, comercialmente disponible a través de Agfa-Gevaert, seguido de lavado con agua.

15 Preparación de la capa intermedia I-1 :

La composición de recubrimiento para la capa intermedia I-1 se preparó mezclando los ingredientes tal y como se especifican en la Tabla 1. La solución resultante se aplicó sobre un soporte mediante un aplicador de barra. Después del recubrimiento, la plancha se secó durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación.

20 Tabla 1 : composiciones de las soluciones de capa intermedia y espesor de la capa secada.

COMPOSICIÓN/ INGREDIENTES	I-1
Sipomer PAM 100 (1) (g)	1,0
Dowanol PM (2) (g)	125
Espesor en seco (g/m <sup>2</sup> )	0,08

25 (1) Sipomer PAM 100 es un monómero de metacrilato especializado con funcionalidad de fosfato obtenido a través de RHODIA. Este compuesto se trató por extracción con metil-terc-butiléter, por recogida sobre la fase inferior y luego por adición de 250 ppm (partes por millón) de para-metoxifenol.

(2) Dowanol PM es monometiléter de propilenglicol, marca comercial de Dow Chemical Company

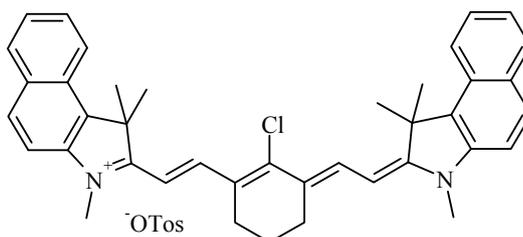
Preparación de la capa fotocurable P-1:

30 La composición de recubrimiento de la capa fotocurable P-1 se preparó mezclando los ingredientes tal y como se especifican en la Tabla 2. La solución resultante se aplicó, mediante un aplicador de barra, sobre una capa intermedia I-1 (precursor de tipo 1) y sobre un soporte sin la capa intermedia I-1 (precursor de tipo 2). Después del recubrimiento, los dos tipos de precursor de plancha se secaron durante 1 minuto a 120°C en un horno de  
35 circulación. La cantidad aplicada resultante es de 0,75 g/m<sup>2</sup>.

Tabla 2 : composiciones de las soluciones de capa fotocurable.

COMPOSICIÓN/ INGREDIENTES	P-1
Alcotex 552P (1) (g)	3,75
Tinte IR 01 (2) (g)	0,1775
TBMPs (3) (g)	0,2219
FST 426R (4) (g)	2,0375
Edaplan LA411 (5) (g)	0,3750
Dowanol PM (g)	39,63

- 5 (1) Alcotex 552P es una solución acuosa al 40% de alcohol polivinílico que tiene un grado de hidrólisis de 55% en moles, comercialmente disponible a través de Synthomer;  
 (2) El tinte absorbente de rayos infrarrojos Tinte IR 01 tiene la siguiente estructura :



- 10 en la que <sup>-</sup>OTos representa un anión tosilato;  
 (3) TBMPs es tribromo-metilfenil-sulfona;  
 (4) FST 426R es una solución en 2-butanona que contiene 88,2% en peso de un producto de reacción de 1 mole de 2,2,4-trimetil-hexametilendiisocianato y 2 moles de hidroxietilmetacrilato (viscosidad : 3,30 mm<sup>2</sup>/s a 25°C);  
 15 (5) Edaplan LA411 es un agente tensioactivo (solución al 1% en peso en Dowanol PM<sup>®</sup>, marca registrada de Dow Chemical Company), obtenido a través de Münzing Chemie.

Preparación de la capa protectora superficial OC-1 :

- 20 Se aplicó una solución acuosa con la composición especificada en la Tabla 3 sobre la capa fotocurable y se secó durante 2 minutos a 110 °C. La capa protectora superficial OC-1 obtenida de esta manera tuvo un espesor en seco de 2,0 g/m<sup>2</sup>.

25 Tabla 3 : composición de la solución de la capa protectora superficial.

Componente	OC-1
Alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis del 88%, viscosidad de 4 mPa·s en una solución de 4% en peso a 20 °C) (g)	17,03
Alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis del 88%, viscosidad de 8 mPa·s en una solución de 4% en peso a 20 °C) (g)	7,43
Alcohol polivinílico totalmente hidrolizado (grado de hidrólisis del 98%, viscosidad de 6 mPa·s en una solución de 4% en peso a 20 °C) (g)	14,87

Acticide LA1206 (1) (g)	0,26
Metolat FC 355 (2) (g)	0,38
Lutensol A8 (90%) (3) (g)	0,032
Agua (g)	960

(1) Acticide LA1206 es un biocida, comercialmente disponible a través de Thor.

(2) Metolat FC 355 es una etilendiamina etoxilada, comercialmente disponible a través de Münzing Chemie.

(3) Lutensol A8 (90%) es un agente tensioactivo, comercialmente disponible a través de BASF.

5

Corte en bandas

Durante el recubrimiento y el secado de todas las diferentes capas, las planchas fueron protegidas de la luz ambiental. Cada tipo de precursor se cortó en varias bandas y estas bandas se almacenaron protegidas de la luz ambiental.

10

Exposición

Dos bandas de cada tipo de precursor se filmaron mediante un láser de tipo Creo Trendsetter IR (830 nm) a diferentes energías que variaron entre 100 mJ/cm<sup>2</sup> y 300 mJ/cm<sup>2</sup>.

15

Tratamiento con agua y prueba de la estabilidad a la luz del día

Después de la etapa de exposición a modo de imagen, una banda de cada tipo de precursor se pasó a través de la sección de lavado con agua y secado de una reveladora VSP, comercialmente disponible a través de Agfa-Gevaert, con el fin de retirar la capa protectora superficial y parte de la capa fotocurable. Otra banda de cada tipo de precursor no se trató con agua.

20

La banda tratada con agua y una banda no tratada de cada tipo de precursor se expusieron a la luz del día durante 30 minutos.

25

En la Tabla 4 se recogen las composiciones de los precursores de plancha de impresión y el tratamiento con agua.

Tabla 4 : composición del precursor.

30

Tipo de precursor	Soporte de aluminio	Capa intermedia	Capa fotocurable	Capa protectora superficial	Tratamiento con agua
Tipo 1 - tratado	S-2	I-1	P-1	OC-1	si
Tipo 1 - no tratado	S-2	I-1	P-1	OC-1	no
Tipo 2 - tratado	S-2		P-1	OC-1	si
Tipo 2 - no tratado	S-2		P-1	OC-1	no

Procesado en prensa

Estas dos bandas de cada tipo de precursor luego se colocaron en una prensa de impresión GTO46 (disponible a través de Heidelberg Druckmaschinen AG) y se inició un trabajo de impresión usando tinta K + E Novavit 800 Skinex (marca registrada de BASF Drucksysteme GmbH) y una solución al FS101 (marca registrada de AGFA) en 10% de isopropanol como solución de mojado, una mantilla comprimible y usando papel offset.

35

La limpieza es la eliminación del recubrimiento en las áreas no expuestas, descubriendo así la superficie hidrófila del soporte, y se define por el número de hojas necesario para obtener una densidad óptica de 0,0 en las áreas no expuestas mientras que en las áreas totalmente expuestas (o las áreas de 100 % de área de punto de una trama) la densidad óptica (medida sobre la hoja impresa) es de al menos 1,5, lo que indica una aceptación de tinta excelente. La indicación < 5 significa que se obtiene una limpieza completa después de imprimir 2, 3 o 4 hojas. La indicación > 250 significa una limpieza insuficiente, incluso después de imprimir 250 hojas. Una limpieza insuficiente significa que parte del recubrimiento permanece sobre la plancha en las áreas no expuestas, lo que puede dar lugar al virado en la prensa, es decir una tendencia indeseable a la aceptación de tinta en las áreas no expuestas sobre las hojas

40

45

impresas. En función de la cantidad de tinta aceptada en las áreas sin imagen sobre las hojas impresas, puede observarse virado en diferentes niveles que corresponden al valor de densidad de grises en las áreas sin imagen. "Virado" significa que puede observarse un aumento de la densidad óptica en las áreas sin imagen por inspección visual de las hojas impresas. "No virado" significa que una inspección visual de las hojas impresas no revela la presencia de tinta en las áreas sin imagen.

En la Tabla 5 se recogen los resultados obtenidos para los precursores tratados y no tratados.

Tabla 5 : resultados.

Ejemplo n.º	Tipo de precursor	Limpieza (número de hojas)	Virado
Ejemplo de la invención 1	Tipo 1 - tratado	< 5	No virado
Ejemplo comparativo 1	Tipo 1 - no tratado	> 250	Virado
Ejemplo de la invención 2	Tipo 2 - tratado	< 5	No Virado
Ejemplo comparativo 2	Tipo 2 - no tratado	> 250	Virado

Espesor del recubrimiento que permanece después del tratamiento con agua

Una banda no expuesta del tipo de precursor 1 y del tipo de precursor 2 se pesaron antes y después de pasarlas a través de la sección de tratamiento con agua y secado de una reveladora VSP, comercialmente disponible a través de Agfa-Gevaert, y se calculó la cantidad de recubrimiento que se ha eliminado durante este tratamiento con agua para estos dos tipos de precursor.

Después de este tratamiento con agua, las bandas se pasaron a través de una unidad de revelado por engomado usando la solución de engomado Goma-1 con el fin de eliminar la cantidad residual del recubrimiento. Las bandas se lavaron a fondo con agua con el fin de eliminar la goma adsorbida de las planchas, se secaron y se volvieron a pesar para calcular la cantidad residual del recubrimiento que permanece después del tratamiento con agua.

La Goma-1 es una solución preparada de la siguiente manera:

A 750 g de agua desmineralizada

se le añadieron 100 ml de Dowfax 3B2 (disponible en el mercado a través de Dow Chemical)

31,25 g de sal disódica del ácido 1,3-benceno-disulfónico (disponible a través de Riedel de Haan)

31,25 ml de Versa TL77 (un ácido poliestireno-sulfónico disponible a través de Alco Chemical)

10,4 g de citrato trisódico dihidrato,

2 ml de Acticide LA1206 (un biocida de Thor),

2,08 g de Polyox WSRN-750 (disponible a través de Union Carbide), con agitación, y se añadió adicionalmente agua desmineralizada hasta 1.000 g.

El pH es entre 7,2 y 7,8.

En cada fase de estos tratamientos, se midió la densidad óptica (en lo sucesivo también denominada "OD") sobre la plancha mediante un densitómetro del tipo Gretag Macbeth D19C, comercialmente disponible a través de GRETAG-MACBETH AG. Se ajustó el aparato a cian y se usó una plancha de aluminio no recubierta como referencia.

Los resultados se recogen en la Tabla 6.

Tabla 6 : espesor de recubrimiento y densidad óptica en cada fase de los tratamientos.

Tipo de precursor	Tratamiento	Espesor de recubrimiento (g/m <sup>2</sup> ) experim. (teórico)	Perdida de peso (%)	OD
Tipo 1	Etapa 1 : antes del tratamiento con agua	2,528 (2,83)		0,29
	Etapa 2 : después del tratamiento con agua	0,193	92.4	0,07
	Etapa 3 : después del procesado	0,00	100	0,00

Tipo 2	Etapa 1 : antes del tratamiento con agua	2,282 (2,75)		
	Etapa 2 : después del tratamiento con agua	0,165	92,8	
	Etapa 3 : después del procesado	0,00	100	

5 Los ejemplos de la presente invención en la Tabla 5 demuestran que los precursores expuestos a modo de imagen del Tipo 1 (el precursor comprende un compuesto promotor de la adhesión en la capa intermedia) y del Tipo 2 (precursor sin compuesto promotor de la adhesión) presentan una estabilidad a la luz del día mejorada cuando el precursor expuesto a modo de imagen se trata con agua. En la Tabla 6 se demuestra que después de este tratamiento con agua aproximadamente un 7 a 8% en peso del recubrimiento permanece sobre el soporte en las áreas no expuestas. En el procesado en prensa, las planchas de impresión de los ejemplos de la presente invención presentan una limpieza rápida y completa después de imprimir 2, 3 o 4 hojas (menos de 5 hojas) y no se observa virado en la prensa. En los ejemplos comparativos de la Tabla 5, los precursores no se trataron con agua después de la exposición a modo de imagen y no fueron estables a la luz del día. No se obtiene una limpieza, incluso después de imprimir 250 hojas, y se observa virado en la prensa.

10

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de fabricación de una plancha de impresión litográfica que comprende los pasos de :
- 10 (a) proporcionar un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto con una capa hidrófila y un recubrimiento aplicado sobre dicho soporte, en el que dicho recubrimiento comprende (i) al menos una capa registradora de imagen que comprende una composición fotocurable que comprende un compuesto que es capaz de formar radicales libres durante una exposición a modo de imagen y que se selecciona de entre un hexaarilbisimidazol o una sulfona de trihalometilo, y (ii) una capa barrera de oxígeno aplicada sobre ella que comprende un polímero soluble en agua o hinchable en agua,
- 15 (b) exponer a modo de imagen dicho recubrimiento,
- (c) opcionalmente, calentar el precursor en una unidad de precalentamiento,
- (d) tratar dicho precursor expuesto a modo de imagen con agua o una solución acuosa con el fin de eliminar al menos parcialmente la capa barrera de oxígeno, aumentando así la permeabilidad de oxígeno del recubrimiento hasta el punto que el curado de las áreas no expuestas del recubrimiento por luz ambiental se inhibe debido al inactivado de radicales libres por oxígeno,
- 20 (e) colocar el precursor tratado sobre un cilindro de plancha de una prensa de impresión litográfica, y
- (f) revelar haciendo girar el cilindro de plancha mientras se alimenta líquido de mojado y/o tinta al recubrimiento, lo que permite eliminar áreas no expuestas de la capa registradora de imagen, caracterizado por que el compuesto capaz de formar radicales libres durante una exposición a modo de imagen se selecciona de entre un hexaarilbisimidazol o una sulfona de trihalometilo.
- 25 2. Método según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (d), dicho recubrimiento no se elimina completamente del soporte en las áreas no expuestas de manera que la superficie hidrófila del soporte se protege por el recubrimiento que permanece sobre la plancha.
- 30 3. Método según la reivindicación 2, en el que al menos 3% en peso del recubrimiento permanece sobre la plancha.
4. Método según la reivindicación 2, en el que al menos 0,1 g/m<sup>2</sup> del recubrimiento permanece sobre la plancha.
- 35 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (d) se lleva a cabo en una unidad de revelado en la que se suministra agua o una solución acuosa al recubrimiento del precursor.
6. Método según la reivindicación 5, en el que la unidad de revelado en la etapa (d) es equipada con al menos un rodillo para frotar y/o cepillar el recubrimiento durante el tratamiento.
- 40 7. Método según la reivindicación 5 ó 6, en el que la etapa (b) se lleva a cabo en una filmadora que está acoplada mecánicamente a la unidad de tratamiento de la etapa (d) mediante medios de transporte en los que el precursor se protege de la luz ambiental.
- 45 8. Método según la reivindicación 7, en el que después de la etapa (b) y antes de la etapa (d) dicho precursor se calienta a una temperatura de entre 80°C y 150°C durante un tiempo de residencia de entre 5 segundos y 1 minuto en una unidad de precalentamiento que está acoplada a dicha filmadora y a dicha unidad de revelado mediante medios de transporte mecánicos en los que el precursor se protege de la luz ambiental.
- 50 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición fotocurable comprende además un compuesto absorbente de radiación infrarroja y en el que, en la etapa (b), dicho precursor se expone a modo de imagen a radiación infrarroja.
- 55 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición fotocurable también comprende un compuesto absorbente de luz violeta y en el que, en la etapa (b), dicho precursor se expone a modo de imagen a luz violeta.
11. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la etapa (d), se usa agua en dicho tratamiento.