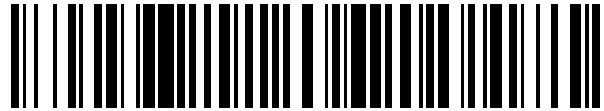


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 562**

51 Int. Cl.:

B41N 3/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2008 E 08102242 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 2098376**

54 Título: **Método para la fabricación de un soporte de una plancha de impresión litográfica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CAMPESTRINI, PAOLA y
FAES, DIRK**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 430 562 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 para la fabricación de un soporte de una plancha de impresión litográfica

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención hace referencia a un método para la fabricación de un soporte de una plancha de impresión litográfica.

10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Las prensas de impresión litográfica emplean lo que se denomina matriz de impresión —por ejemplo una plancha de impresión— que se coloca 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.

Las matrices de impresión suelen obtenerse mediante la exposición a modo de imagen y el procesado de un material formador de imagen denominado precursor de plancha. Además de las planchas fotosensibles —denominadas presensibilizadas— bien conocidas, las cuales resultan adecuadas para la exposición por contacto a UV a través de una máscara de película, a finales de la década de 1990 también se popularizaron los precursores de plancha de impresión termosensibles. Estos materiales térmicos aportan la ventaja de una estabilidad a la luz del día y son utilizados especialmente en el método denominado ordenador a plancha, en virtud del cual el precursor de plancha se expone directamente, es decir, sin necesidad de usar una máscara de película. El material se expone a calor o a luz infrarroja y el calor generado desencadena un proceso (físico-)químico, como la ablación, la polimerización, la insolubilización por reticulación de un polímero, la solubilización inducida por calor o la coagulación de partículas de látex de polímero termoplástico.

Los procesos térmicos que permiten fabricar planchas sin procesado en húmedo están basados, por ejemplo, en la ablación de una o más capas del recubrimiento. En las áreas expuestas se descubre la superficie de una capa subyacente con una afinidad diferente por tinta o por solución de mojado que la superficie del recubrimiento no expuesto. Así se obtienen las áreas de imagen (impresoras) y las áreas sin imagen o de fondo (no impresoras).

Otro tipo de planchas de impresión basadas en procesos térmicos que no requieren una etapa de procesado en húmedo son, por ejemplo, planchas basadas en conmutación, es decir, planchas cuya superficie se modifica irreversiblemente de una superficie hidrófila a una superficie hidrófoba o vice versa durante su exposición al calor y/o la luz. Estos llamados "sistemas de polímero conmutables" están basados en diferentes mecanismos de funcionamiento tales como, por ejemplo, el enmascaramiento/desenmascaramiento de un grupo polar o la destrucción/generación de carga.

Las planchas térmicas más populares forman una imagen mediante una diferencia de solubilidad inducida por calor en un revelador alcalino entre las áreas expuestas y no expuestas del recubrimiento. El recubrimiento normalmente comprende un aglutinante oleófilo, como una resina fenólica, cuyo índice de disolución en el revelador se reduce (proceso negativo) o se aumenta (proceso positivo), mediante la exposición a modo de imagen. Durante el procesado, el diferencial de solubilidad conlleva la eliminación de las áreas del recubrimiento sin imagen (no impresoras), revelando de este modo el soporte hidrófilo, al mismo tiempo que las áreas de imagen del recubrimiento (impresoras) permanecen sobre el soporte. Algunos ejemplos típicos de estas planchas se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 625 728, 823 327, 825 927, 864 420, 894 622 y 901 902. Las realizaciones del tipo negativo de dichos materiales térmicos requieren a menudo una etapa de precalentamiento entre la exposición y el revelado, tal y como se describe, por ejemplo, en EP-A 625 728.

Los precursores de plancha negativos que no requieren una etapa de precalentamiento pueden contener una capa registradora de imagen que funciona según el principio de la coalescencia de partículas inducida por calor de un látex de polímero termoplástico, tal y como se describe, por ejemplo, en los documentos EP-A 770 494, EP-A 770 495, EP-A 770 496 y EP-A 770 497. En estas solicitudes de patentes se divulga un método para la fabricación de una plancha de impresión litográfica que comprende las siguientes etapas: (1) exponer a modo de imagen un elemento formador de imagen que comprende partículas de polímero termoplástico hidrófobo dispersadas en un aglutinante hidrófilo y un compuesto capaz de convertir luz en calor, (2) y revelar el elemento expuesto a modo de imagen aplicando una solución de mojado y/o tinta.

En el documento US 4 482 434 se divulga el corrugado de aluminio aplicando una solución de electrolito y una

corriente alterna que tiene una frecuencia en el rango de 0,3 Hz a 15 Hz.

En el documento EP 422 682 se divulga un método para producir un soporte de aluminio de una plancha de impresión que comprende una etapa de corrugado superficial electroquímico en una solución ácida acuosa y una electrólisis catódica en una solución de electrolito acuosa neutral con el fin de eliminar suciedad ("smut").

En los documentos US 7 087 361 y US 7 078 155 se divulga un tratamiento electrolítico catódico —que se lleva a cabo sobre una plancha de aluminio entre un primer tratamiento de granulado electrolítico y un segundo tratamiento de granulado electrolítico— en una solución de electrolito que contiene ácido nítrico o ácido clorhídrico y en el que se aplica una cantidad de electricidad de entre 3 C/dm^2 y 80 C/dm^2 .

En el documento US 4 482 444 se divulga un proceso para la fabricación de materiales de soporte de aluminio para planchas de impresión que comprende las etapas del corrugado electroquímico del soporte y, luego, del tratamiento catódico que se lleva a cabo en un electrolito acuoso que tiene un pH que oscila entre 3 y 11 y que incluye una sal soluble en agua, opcionalmente seguido de una oxidación anódica y una etapa de post-tratamiento de hidrofiliación.

En el documento US 3 935 080 se divulga un método para producir un sustrato de aluminio que comprende tres pasos consecutivos, que incluyen el granulado electrolítico de la superficie de la película de aluminio, seguido de la limpieza catódica de la película granulada exponiéndola a una solución concentrada de ácido sulfúrico y, finalmente, el anodizado de la película limpiada catódicamente exponiéndola a una segunda solución concentrada de ácido sulfúrico y aplicando una corriente continua.

En el documento US 4 786 381 se divulga un proceso para la modificación electroquímica de soportes de aluminio que han sido granulados en un proceso multi-etapa. Se aplica una corriente continua en una solución de electrolito que contiene al menos una sal soluble en agua en una concentración de alrededor de 3 g/l hasta el límite de saturación y/o un ácido en una concentración del orden de alrededor de 0,5 a 50 g/l que tiene un pH de 0 a 11 durante aproximadamente 5 a 90 segundos.

En general, el uso de sustratos de aluminio como soportes para planchas de impresión litográfica requiere que estos soportes se sometan a diversos tratamientos tales como, por ejemplo, a un granulado y anodizado. Los soportes litográficos se corrugan o granulan para mejorar la adhesión de una capa formadora de imagen al soporte, y el anodizado puede llevarse a cabo para mejorar la resistencia a la abrasión y la retención de agua o las características de mojado de las áreas sin imagen del soporte. El soporte de aluminio típicamente se corruga o granula mediante una etapa de corrugado electroquímico que consiste en electrolizar la superficie del soporte de aluminio en una solución de electrolito usando el soporte como electrodo y, por ejemplo, grafito como contraelectrodo. Al variar el tipo y/o la concentración de la solución de electrolito y la tensión aplicada en la etapa de granulado electroquímico, pueden obtenerse distintos tipos de gránulos. Suele aplicarse una corriente alterna tal como una corriente de onda senoidal, una corriente de onda trapezoidal o una corriente rectangular durante la inmersión del soporte de aluminio en una solución de electrolito ácida. Así, se somete el soporte de manera alternante a una tensión positiva y a una tensión negativa. Cuando se aplica la tensión positiva, se produce una reacción catódica sobre la superficie del aluminio que resulta en la formación de una denominada capa "smut" (capa de Al(OH)_3). Cuando se aplica la tensión negativa, se produce una reacción anódica durante la cual se forman picaduras. Antes de la etapa de anodizado, suele llevarse a cabo una etapa de decapado para eliminar la capa "smut" formada durante el ciclo de polarización catódica de la etapa de granulado. Para obtener un soporte que tenga una superficie plana y uniforme sin presencia de estrías y sin los llamados fenómenos del moteado o turbidez —también conocida en la técnica como superficie con buenas características cosméticas—, la capa "smut" debería eliminarse lo mejor posible. Además, la eliminación parcial o completa de la capa "smut" es esencial para obtener un sustrato que tenga una buena morfología superficial. La morfología de la superficie influye sustancialmente en el comportamiento litográfico de la plancha de impresión usada, ya que un soporte cuya superficie presente pequeñas picaduras, incluso de un tamaño igual y distribuidas uniformemente sobre la superficie, es esencial para obtener planchas de impresión de alta calidad que muestren tanto buenas características de adhesión de la capa de recubrimiento como una buena retención de agua en las áreas sin imagen.

La etapa de decapado es típicamente un proceso químico en una solución acuosa alcalina o ácida. Sin embargo, tal proceso químico requiere mucho tiempo y en la producción industrial de soportes de plancha de impresión siempre es necesario poder producir soportes de plancha de impresión en periodos más cortos.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método alternativo para fabricar un soporte de aluminio de una plancha de impresión litográfica que tiene excelentes características cosméticas, es decir una superficie lisa, plana y uniforme sin presencia de estrías y/o moteado o turbidez.

Este objeto se logra por el método de la reivindicación 1: es decir, un método para la fabricación de un soporte de una plancha de impresión litográfica que comprende las siguientes etapas:
- proporcionar un soporte de aluminio,

- granular dicho soporte en una solución de electrolito de granulado,
 - tratar el soporte granulado en una solución de decapado por electrolito que contiene ácido clorhídrico aplicando una corriente continua que resulta en una densidad de carga Q, que se caracteriza por que la solución de electrolito acuosa tiene un pH < 1 y que Q es de al menos 400 C/dm².

5 Sorprendentemente se ha descubierto que el tratamiento de un soporte de aluminio granulado en una solución de electrolito acuosa que tiene un pH < 1 y que contiene ácido clorhídrico con una corriente continua que resulta en una densidad de carga de al menos 400 C/dm² mejora considerablemente las características cosméticas del soporte, es decir, la apariencia de la superficie del soporte. La superficie es plana y lisa y no presenta moteado y/o estrías.
 10 Además, la capa "smut", que se forma durante la etapa de granulado, se elimina eficientemente en tiempos de reacción muy cortos, lo que no sólo puede acortar significativamente la duración del proceso de fabricación del soporte de aluminio, sino que también puede resultar en soportes con características litográficas mejoradas. Preferiblemente, los soportes presentan una estructura de rugosidad uniforme sin presencia de grandes cavidades, lo que resulta en un control mejorado durante la exposición y una resolución mejorada del recubrimiento
 15 termosensible y/o fotosensible de la plancha de impresión. La rugosidad superficial menos profunda puede reducir, además, el consumo de la solución de mojado durante la impresión y aumentar la resistencia a la abrasión de la superficie del sustrato. Además, los soportes obtenidos según el método de la presente invención pueden ser más luminosos, lo que resulta en un contraste mejorado entre las áreas de imagen y las áreas sin imagen de la plancha de impresión tras la exposición y el revelado.

20 Otros rasgos, elementos, etapas, características y ventajas de la presente invención se harán más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de realizaciones específicas de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

25 La Fig. 1 y la Fig. 2 muestran esquemáticamente una realización preferida del método de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

30 El soporte de una plancha de impresión litográfica según el método de la presente invención es un soporte de aluminio. El soporte puede ser un material en forma de hoja, como una plancha, o puede ser un elemento cilíndrico, como un manguito, que puede estar colocado alrededor de un cilindro de impresión de una prensa de impresión.

35 La superficie del soporte de aluminio es aluminio granulado. Al granular (o corrugar) el soporte de aluminio, se mejora tanto la adhesión de la imagen de impresión como las características de mojado de las áreas sin imagen. La superficie del soporte se granea usando un ácido que contiene una solución de electrolito de granulado, en lo sucesivo denominada *la solución de electrolito de granulado*. Preferiblemente, la solución de electrolito de granulado incluye al menos una de las siguientes sustancias químicas: HNO₃, HCl y/o H₃PO₄. Preferiblemente, la concentración de HCl, HNO₃ y/o H₃PO₄ en la solución de electrolito de granulado oscila entre 1 g/l y 50 g/l, más
 40 preferiblemente entre 5 g/l y 30 g/l, lo más preferiblemente entre 7 g/l y 25 g/l. En una realización muy preferida, la solución de electrolito de granulado contiene ácido clorhídrico.

45 La solución de electrolito de granulado puede contener además aniones tales como aniones de sulfato, fosfato, acetato o nitrato en una concentración que oscila entre 1 g/l y 50 g/l, más preferiblemente entre 5 g/l y 30 g/l, lo más preferiblemente entre 6 g/l y 20 g/l.

50 El granulado puede llevarse a cabo utilizando una corriente alterna a una tensión que varía, por ejemplo, entre 5 V y 50 V, preferiblemente entre 20 V a 40 V, durante un periodo que oscila entre 5 y 120 segundos. Generalmente, la densidad de corriente oscila entre 10 A/dm² y 250 A/dm², preferiblemente entre 50 A/dm² y 200 A/dm² y lo más preferiblemente entre 60 A/dm² y 150 A/dm². Preferiblemente, la densidad de carga oscila entre 300 C/dm² y 1.500 C/dm², más preferiblemente entre 400 C/dm² y 1.200 C/dm² y lo más preferiblemente entre 500 C/dm² y 1.050 C/dm². La temperatura del electrolito puede reglarse a cualquier temperatura adecuada, pero varía preferiblemente entre 20 °C y 55 °C, más preferiblemente entre 30 °C y 45 °C.

55 Opcionalmente, la solución de electrolito de granulado puede contener aditivos tales como, por ejemplo, derivados de ácido benzoico y/o derivados de ácido sulfónico. Preferiblemente, la concentración del derivado de ácido benzoico o del derivado de ácido sulfónico oscila entre 0,0001 mol/l y 0,2 mol/l, más preferiblemente entre 0,0001 mol/l y 0,1 mol/l, y lo más preferiblemente entre 0,001 mol/l y 0,05 mol/l.

60 Un derivado de ácido benzoico preferido incluye un ácido benzoico tal como el ácido benzoico orto-, meta- o para-sustituido o el ácido benzoico di- o tri-sustituido, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido salicílico, anhídrido benzoico, ácido 1-naftoico o ácido 2-naftoico, o sales o ésteres de los mismos, cada uno de los cuales puede ser sustituido. Las sales adecuadas son, por ejemplo, sales de sodio, sales de potasio o sales de amonio. Un éster adecuado es, por ejemplo, un ácido benzoico alquílico opcionalmente sustituido, en el que el grupo alquilo
 65 representa un grupo alquilo de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico que comprende hasta 10 átomos de carbono.

Los sustituyentes que están opcionalmente presentes en los derivados de ácido benzoico se seleccionan de entre un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo alquilo de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico que comprende hasta 10 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo ácido sulfónico, un grupo metoxi o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el derivado de ácido benzoico es un ácido benzoico opcionalmente sustituido.

Un derivado de ácido sulfónico preferido incluye un ácido bencenosulfónico, diácido bencenosulfónico, ácido piridina-sulfónico, ácido naftalina-sulfónico, diácido naftalina-sulfónico, ácido sulfónico alquílico, ácido sulfónico alquilénico o ácido sulfónico quinolínico o sales o ésteres de los mismos, cada uno de los cuales puede ser sustituido. Las sales adecuadas son, por ejemplo, sales de sodio, sales de potasio o sales de amonio. Un éster adecuado es, por ejemplo, un éster alquílico opcionalmente sustituido de un ácido sulfónico tal como un ácido bencenosulfónico alquílico opcionalmente sustituido o un ácido piridinasulfónico alquílico en el que el grupo alquilo representa un grupo alquilo de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico que comprende hasta 10 átomos de carbono. Los derivados de ácido sulfónico pueden ser mono- (orto-, meta- o para), di- o tri-sustituídos. Los sustituyentes que están opcionalmente presentes en los derivados de ácido sulfónico incluyen un átomo de halógeno, un grupo amino, un grupo nitro, un grupo hidroxilo, un grupo metoxi, un grupo ácido carboxílico, un grupo alquilo de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico opcionalmente sustituido que comprende hasta 10 átomos de carbono o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el derivado de ácido sulfónico es un ácido bencenosulfónico opcionalmente sustituido.

Después de la etapa de granulado, la capa "smut" que se forma durante dicha etapa de granulado se elimina en su mayor parte mediante una etapa de decapado. En una realización preferida, la capa "smut" se elimina completamente durante la etapa de decapado. La etapa de decapado se lleva a cabo en una solución de decapado acuosa ácida, en lo sucesivo denominada la *solución de electrolito de decapado*. La etapa de decapado comprende una etapa de polarización catódica. La solución de electrolito de decapado contiene HCl en una concentración que oscila entre 1 g/l y 50 g/lf, más preferiblemente entre 5 g/l y 30 g/l, lo más preferiblemente entre 7 g/l y 25 g/l. La solución de electrolito de decapado tiene un pH < 1, más preferiblemente un pH > 0 y < 1, lo más preferiblemente un pH > 0 y < 0,5. Alternativamente, el pH se encuentra preferiblemente entre 0,1 y 0,9 y más preferiblemente entre 0,1 y 0,6. La solución de electrolito de decapado puede contener, además, aniones tales como aniones de sulfato, fosfato, acetato o nitrato en una concentración que oscila entre 1 g/l y 50 g/l, más preferiblemente entre 5 g/l y 30 g/l, lo más preferiblemente entre 6 g/l y 20 g/l. La temperatura del electrolito puede reglarse a cualquier temperatura, pero varía preferiblemente entre 20 °C y 55 °C, más preferiblemente entre 30 °C y 45 °C.

Opcionalmente, la solución de electrolito de decapado puede contener aditivos tales como, por ejemplo, derivados de ácido benzoico y/o derivados de ácido sulfónico. Preferiblemente, la concentración del derivado de ácido benzoico o del derivado de ácido sulfónico oscila entre 0,0001 mol/l y 0,2 mol/l, más preferiblemente entre 0,0001 mol/l y 0,1 mol/l, lo más preferiblemente entre 0,001 mol/l y 0,05 mol/l. En los párrafos mencionados anteriormente ([0024] a [0027]), se describen derivados de ácido benzoico preferidos y derivados de ácido sulfónico preferidos.

La etapa de decapado se lleva a cabo usando una corriente continua a una tensión que varía, por ejemplo, entre 5 V y 50 V, y preferiblemente entre 20 V y 40 V. La densidad de carga es de al menos 400 C/dm², preferiblemente de al menos 450 C/dm² y lo más preferiblemente de al menos 500 C/dm². Alternativamente, la densidad de carga varía, preferiblemente, entre 400 C/dm² y 1000 C/dm², más preferiblemente entre 450 C/dm² y 750 C/dm² y lo más preferiblemente entre 500 C/dm² y 600 C/dm². La densidad de corriente puede variar entre 50 A/dm² y 350 A/dm², preferiblemente entre 60 A/dm² y 300 A/dm², y lo más preferiblemente entre 80 A/dm² y 250 A/dm².

Preferiblemente, la duración de la reacción de decapado oscila entre 0,1 s y 10 s, más preferiblemente entre 0,2 s y 8 s y lo más preferiblemente entre 0,2 s y 5 s. En una realización preferida, la etapa de decapado se lleva a cabo en menos de 5 s.

En una realización muy preferida, la solución de electrolito de granulado usada en la etapa de granulado tiene la misma composición que la solución de electrolito de decapado usada en la etapa de decapado.

Preferiblemente, el tratamiento de decapado se lleva a cabo en uno o más depósitos de tratamiento que contienen la solución de electrolito de decapado después de la etapa de granulado, que se lleva a cabo, preferiblemente, en uno o más depósitos de granulado llenos de la solución de electrolito de granulado. La composición de la solución de electrolito de granulado puede ser la misma que la composición de la solución de electrolito de decapado. En una realización particularmente preferida, la etapa de granulado y la etapa de decapado se llevan a cabo en el(los) mismo(s) depósito(s) de tratamiento. Un ejemplo típico de estas realizaciones se muestra esquemáticamente en las Figuras 1 y 2, respectivamente.

En la Figura 1, el soporte de aluminio (1) se transporta a través del depósito de granulado (2) que contiene la solución de electrolito de granulado. El depósito de granulado (2) está dotado de fuentes de corriente alterna (3), que suministran corriente alterna a los electrodos de granulado (4). A continuación, se transporta el soporte de aluminio a través del depósito de tratamiento (5) que contiene la solución de electrolito de decapado. El depósito de tratamiento (5) está dotado de una o más fuentes de corriente continua (6) que suministran corriente continua al cátodo de

decapado (7).

En la Figura 2, el soporte de aluminio (8) se transporta a través del depósito de tratamiento (9) que contiene la solución de electrolito de decapado. El depósito de tratamiento (9) comprende dos áreas (A) y (B). El área (A) está dotada de una o más fuentes de corriente alterna (10) que suministran corriente alterna a los electrodos de granulado (11), en los que se lleva a cabo el proceso de granulado. El área B está dotada de una o más fuentes de corriente continua (12) que suministran corriente continua al cátodo de decapado (13) en el cual se lleva a cabo la etapa de decapado.

Sorprendentemente, se ha descubierto que la etapa de decapado puede eliminarse como etapa físicamente separada si se aplica una corriente continua al soporte inmediatamente después de la etapa de granulado y en la misma solución de electrolito.

Preferiblemente, el aluminio se anodiza, además, mediante técnicas de anodizado que emplean ácido sulfúrico y/o una mezcla de ácido sulfúrico/ácido fosfórico, formándose una capa de óxido de aluminio (Al_2O_3). Al anodizar el soporte de aluminio, se mejoran su resistencia a la abrasión y su naturaleza hidrófila. La microestructura y el espesor de la capa Al_2O_3 quedan determinados por la etapa del anodizado; el peso anódico (g/m^2 de Al_2O_3 formado sobre la superficie de aluminio) oscila entre 1 y 8 g/m^2 . En la técnica se conocen métodos de anodizado y se divulgan, por ejemplo, en el documento GB 2 088 901.

El sustrato de aluminio de acuerdo con la presente invención puede someterse a un post-tratamiento para mejorar las propiedades hidrófilas de su superficie. Por ejemplo, el soporte de aluminio puede silicarse tratando su superficie con una solución de silicato sódico a una temperatura elevada de, por ejemplo, 95 °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 un ácido y/o sal orgánicos del mismo (p. ej., ácidos carboxílicos, ácidos hidrocarboxílicos, ácidos sulfónicos o ácidos fosfónicos) o sus sales (p. ej., succinatos, fosfatos, fosfonatos, sulfatos y sulfonatos). Se prefiere una solución de ácido cítrico o de citrato. Este tratamiento puede realizarse a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada de entre 30 °C y 50 °C, aproximadamente. 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 polivinilfosfónico, 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. Asimismo, es claro que uno o más de estos post-tratamientos pueden aplicarse en solitario o en combinación. Descripciones más detalladas de estos tratamientos se encuentran en los documentos GB-A 1 084 070, DE-A 4 423 140, DE A 4 417 907, EP-A 659 909, EP-A 537 633, DE-A 4 001 466, EP-A 292 801, EP-A 291 760 y US 4 458 005.

De acuerdo con la presente invención, también se proporciona un método para la fabricación de un precursor de una plancha de impresión litográfica que comprende los pasos de proporcionar un soporte tal y como se comentó en más detalle anteriormente, aplicando una solución de recubrimiento que comprende al menos una capa formadora de imagen termosensible o fotosensible sobre dicho soporte y luego secando el precursor obtenido.

El precursor puede ser de tipo negativo o de tipo positivo, es decir, puede formar áreas receptoras de tinta en áreas expuestas o en áreas no expuestas, respectivamente. Más adelante se comentan en más detalle algunos ejemplos adecuados de recubrimientos termosensibles y fotosensibles.

Precursores de plancha de impresión termosensibles

El mecanismo de formación de imagen de precursores termosensibles de una plancha de impresión puede activarse por exposición directa al calor, por ejemplo mediante un cabezal térmico, o por absorción de luz de uno o más compuestos en el recubrimiento que son capaces de convertir la luz, más preferiblemente luz infrarroja, en calor.

Un primer ejemplo adecuado de un precursor térmico de una plancha de impresión es un precursor basado en la coalescencia inducida por calor de partículas de polímero termoplástico hidrófobo que están, preferiblemente, dispersadas en un aglutinante hidrófilo, tal y como se describe en los documentos EP 770 494, EP 770 495, EP 770 497, EP 773 112, EP 774 364, EP 849 090, EP 1 614 538, EP 1 614 539, EP 1 614 540, WO 2006/133741, WO 2007/045515, EP 1 777 067, EP 1 767 349 y WO 2006/037716.

En una segunda realización adecuada, el precursor térmico de una plancha de impresión comprende un recubrimiento que contiene un homo- o copolímero de diazosulfonato de arilo que es hidrófilo y soluble en el líquido de procesamiento antes de la exposición al calor o a la luz infrarroja y se hace hidrófobo y menos soluble tras dicha exposición.

Algunos ejemplos preferidos de estos polímeros de arildiazosulfonato son los compuestos que pueden prepararse por homo- o copolimerización de monómeros de arildiazosulfonato con otros monómeros de arildiazosulfonato y/o

con monómeros de vinilo tales como ácido (met)acrílico o ésteres de del mismo, (met)acrilamida, acrilonitrilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, α -metilestireno, etc. En los documentos EP-A 339393, EP-A 507008 y EP-A 771645 se divulgan monómeros de arildiazosulfonato adecuados y en los documentos EP 507008, EP 960729, EP 960730 y EP 1267211 se divulgan polímeros de arildiazosulfonato adecuados.

5 Otra plancha de impresión térmica adecuada es de tipo positivo y se basa en la solubilización inducida por calor de una resina oleófila. Preferiblemente, la resina oleófila es un polímero que es soluble en un revelador acuoso, más preferiblemente una solución reveladora acuosa alcalina que tiene un pH entre 7,5 y 14. Los polímeros preferidos son resinas fenólicas: por ejemplo, novolac, resoles, fenoles polivinílicos y polímeros carboxisustituídos. En los documentos DE-A-4007428, DE-A-4027301 y DE-A-4445820 se describen ejemplos típicos de estos polímeros. La cantidad de resina fenólica en la primera capa es, preferiblemente, de al menos un 50% en peso, preferiblemente de al menos un 80% en peso con respecto al peso total de todos los componentes en la primera capa.

10 En una realización preferida, la resina oleófila es, preferiblemente, una resina fenólica en la que el grupo fenilo o el grupo hidroxilo es modificado químicamente con un sustituyente orgánico. Las resinas fenólicas modificadas químicamente con un sustituyente orgánico pueden presentar una resistencia química mejorada frente a los productos de impresión químicos tales como las soluciones de mojado o los productos químicos usados en la prensa tales como limpiadores para planchas. En los documentos EP-A 0 934 822, EP-A 1 072 432, US 5 641 608, EP-A 0 982 123, WO 99/01795, EP-A 02 102 446, EP-A 02 102 444, EP-A 02 102 445, EP-A 02 102 443 y EP-A 03 102 522 se describen ejemplos de estas resinas fenólicas modificadas químicamente. Se prefieren las resinas modificadas descritas en el documento EP-A 02 102 446, especialmente aquellas resinas en las que el grupo fenilo de la resina fenólica es sustituido por un grupo que tiene la estructura $-N=N-Q$ en la que el grupo $-N=N-$ es enlazado de manera covalente a un átomo de carbono del grupo fenilo y en la que Q es un grupo aromático.

25 En la última realización, el recubrimiento puede constar de una segunda capa que comprende un polímero o copolímero (es decir, un (co)polímero) que comprende al menos una unidad monomérica, que comprende al menos un grupo sulfonamida. Esta capa se sitúa entre la capa descrita anteriormente que comprende la resina oleófila y el soporte hidrófilo. En lo sucesivo, también se refiere a 'un (co)polímero que comprende al menos una unidad monomérica que comprende al menos un grupo sulfonamida' como "un (co)polímero de sulfonamida". Preferiblemente, el (co)polímero de sulfonamida es soluble en álcali. Preferiblemente, el grupo sulfonamida se representa por $-NR-SO_2-$, $-SO_2-NR-$ o $-SO_2-NRR'$ en los que R y R' representan independientemente un átomo de hidrógeno o un sustituyente orgánico.

30 Preferiblemente, el(los) (co)polímeros de sulfonamida es(son) compuesto(s) de alto peso molecular preparado(s) por homopolimerización de unidades monoméricas que contiene(n) al menos un grupo sulfonamida o por copolimerización de tales unidades monoméricas y otras unidades monoméricas polimerizables.

35 Entre los ejemplos de unidades monoméricas que contienen al menos un grupo sulfonamida se incluyen unidades monoméricas que, además, contienen al menos un enlace insaturado polimerizable tal como un grupo acrililo, alilo o vinilo. En los documentos US 5 141 838, EP 1545878, EP 909 657, EP 0 894 622 y EP 1 120 246 se describen ejemplos adecuados.

40 Entre los ejemplos de unidades monoméricas copolimerizadas con las unidades monoméricas que contienen al menos un grupo sulfonamida se incluyen unidades monoméricas tales como las divulgadas en los documentos EP 1 262 318, EP 1 275 498, EP 909 657, EP 1 120 246, EP 0 894 622 y EP 1 400 351.

45 En los documentos EP-A 933 682, EP-A 982 123, EP-A 1 072 432, WO 99/63407 y EP 1 400 351 se divulgan ejemplos adecuados de (co)polímeros de sulfonamida y/o su método de preparación. En el documento EP 1 604 818 se divulga un ejemplo muy preferido de un (co)polímero de sulfonamida (fórmula general (IV)).

50 La capa que comprende el (co)polímero de sulfonamida puede contener, además, aglutinantes hidrófobos adicionales tales como la resina fenólica (por ejemplo, novolac, resoles o fenoles polivinílicos), una resina fenólica modificada químicamente o un polímero que contiene un grupo carboxilo, un grupo nitrilo o un grupo maleimida.

55 El comportamiento de disolución del recubrimiento de la última realización en el revelador puede ajustarse mediante componentes reguladores de la solubilidad opcionales. En particular, pueden emplearse aceleradores de revelado e inhibidores de revelado. En la realización en la que el recubrimiento comprende más de una capa, estos ingredientes pueden añadirse a la primera capa, a la segunda capa y/o a una capa opcional del recubrimiento.

60 Los aceleradores del revelado son compuestos que actúan como promotores de la disolución, ya que son capaces de aumentar la velocidad de disolución del recubrimiento. Pueden usarse, por ejemplo, anhídridos ácidos cíclicos, fenoles o ácidos orgánicos para mejorar la revelabilidad en agua. Entre los ejemplos del anhídrido ácido cíclico se incluyen anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido maleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido alfa-fenilmaleico, anhídrido succínico y anhídrido piromellítico, como se describe en US-P 4 115 128. Entre los ejemplos de fenoles se incluyen bisfenol A, p-nitrofenol, p-etoxifenol, 2,4,4'-

trihidroxibenzofenona, 2,3,4-trihidroxi- benzofenona, 4-hidroxibenzofenona, 4,4',4''-trihidroxi-trifenilmetano y 4,4'-3'',4''-tetrahidroxi-3,5,3',5'- tetrametiltrifenil-metano y similares. Entre los ejemplos de ácidos orgánicos se incluyen ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos, ácidos alquilsulfúricos, ácidos fosfónicos, fosfatos y ácidos carboxílicos, como se describe en, por ejemplo, los documentos JP-A Nos. 60-88.942 y 2-96.755. Entre los ejemplos específicos de estos ácidos orgánicos se incluyen ácido p-toluensulfónico, ácido dodecibencenosulfónico, ácido p-toluensulfínico, ácido etilsulfúrico, ácido fenilfosfónico y ácido fenilfosfínico, fosfato de fenilo, fosfato de difenilo, ácido benzoico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido p-toluico, ácido 3,4-dimetoxibenzoico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido 4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ácido erúcico, ácido láurico, ácido n-undecanoico y ácido ascórbico. Preferiblemente, la cantidad de anhídrido de ácido cíclico, fenol o ácido orgánico presente en el revestimiento está dentro del intervalo de 0,05 a 20% en peso con respecto al revestimiento total. También son aceleradores del revelado adecuados los aceleradores del revelado poliméricos tales como las resinas de fenol-formaldehído que contienen al menos 70% en moles de meta-cresol como unidades monoméricas recurrentes.

En una realización preferida, el recubrimiento también contiene medios de resistencia al revelador (denominados también "inhibidores del revelado"), es decir, uno o más ingredientes que son capaces de retrasar la disolución de las áreas no expuestas durante el procesado. El efecto inhibidor de la disolución se invierte preferiblemente mediante calentamiento, de manera que la disolución de las áreas expuestas no se retrase sustancialmente y por tanto pueda obtenerse un amplio diferencial de disolución entre las áreas expuestas y no expuestas. Se cree que los compuestos descritos en, por ejemplo, los documentos EP 823 327 y WO 97/39894 actúan como inhibidores de la disolución debido a su interacción, por ejemplo, por la formación de un puente de hidrógeno, con la(s) resina(s) soluble(s) en álcali en el recubrimiento. Los inhibidores de este tipo suelen comprender al menos un grupo formador de un puente de hidrógeno, como átomos de nitrógeno, grupos onio, grupos carbonilo (-CO-), grupos sulfínico (-SO-) o grupos sulfonilo (-SO₂-) y una amplia fracción hidrófoba, como uno o más anillos aromáticos. Algunos de los compuestos mencionados más adelante, por ejemplo, los tintes absorbentes de luz infrarroja como las cianinas y los tintes de contraste como los tintes de triarilmetano cuaternizado pueden asimismo actuar como un inhibidor de la disolución.

Otros inhibidores adecuados mejoran la resistencia al revelador, ya que retrasan la penetración del revelador alcalino acuoso en el recubrimiento. Estos compuestos pueden estar presentes en la capa formadora de imagen y/o en una segunda capa opcional, tal y como se describe en el documento EP 950 518, y/o en una capa opcional de barrera al revelado situada sobre dicha capa, tal y como se describe en los documentos EP 864 420, EP 950 517, WO 99/21725 y WO 01/45958. En la última realización, la solubilidad de la capa de barrera en el revelador o la penetrabilidad de la capa de barrera por el revelador pueden aumentar por exposición a calor o a una luz infrarroja.

Algunos ejemplos preferidos de inhibidores capaces de retrasar la penetración del revelador alcalino acuoso en el recubrimiento incluyen

- (a) Un material polimérico insoluble en un revelador o impenetrable por él, por ejemplo, un polímero hidrófobo o repelente del agua o un copolímero como polímeros acrílicos, poliestireno, copolímeros acrílicos de estireno, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretanos, nitrocelulosas y resinas epoxi; o polímeros que comprendan siloxano (siliconas) y/o unidades de perfluoroalquilo.
- (b) Compuestos bifuncionales como tensioactivos que comprendan un grupo polar y un grupo hidrófobo como un grupo hidrocarburo de cadena larga, un polisiloxano o un oligosiloxano y/o un grupo hidrocarburo perfluorinado. Un ejemplo típico es Megafac F-177, un tensioactivo perfluorinado disponible a través de Dainippon Ink & Chemicals, Inc. Una cantidad adecuada de estos compuestos es de entre 10 y 100 mg/m², más preferiblemente de entre 50 y 90 mg/m².
- (c) Copolímeros de bloque bifuncionales que comprendan un bloque polar como un óxido de polialquilenol o un óxido de oligoalquilenol y un bloque hidrófobo, como un grupo hidrocarburo de cadena larga, un polisiloxano o un oligosiloxano y/o un grupo hidrocarburo perfluorinado. Una cantidad adecuada de estos compuestos se encuentra entre 0,5 y 25 mg/m², preferiblemente entre 0,5 y 15 mg/m² y aún más preferiblemente entre 0,5 y 10 mg/m². Un copolímero adecuado comprende alrededor de 15 a 25 unidades de siloxano y de 50 a 70 grupos alquilenóxido. Los ejemplos preferidos incluyen copolímeros que comprendan fenilmetilsiloxano y/o dimetilsiloxano, así como óxido de etileno y/o óxido de propileno, tal como Tego Glide 410, Tego Wet 265, Tego Protect 5001 o Silikophen P50/X, todos disponibles en el mercado a través de Tego Chemie, Essen (Alemania). Este polisiloxano u oligosiloxano puede ser un polímero o copolímero lineal, cíclico o reticulado complejo. El término compuesto polisiloxano incluye cualquier compuesto que contenga más de un grupo siloxano -Si(R,R')-O-, en el que R y R' son grupos alquilos o arilos opcionalmente sustituidos. Los siloxanos preferidos son fenilalquilsiloxanos y dialquilsiloxanos. El número de grupos siloxano en el polímero u oligómero es al menos 2, preferiblemente al menos 10, y aún más preferiblemente al menos 20. Puede ser inferior a 100 y preferiblemente inferior a 60.

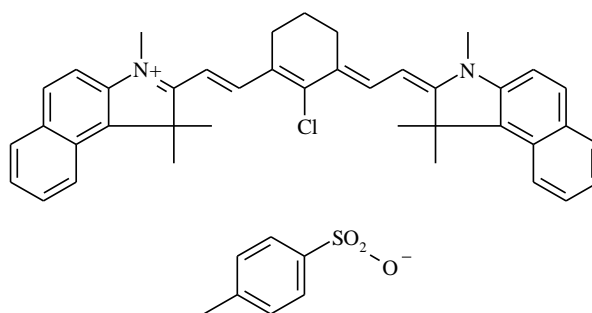
Se cree que durante el recubrimiento y el secado, el inhibidor de tipo (b) y (c) mencionado anteriormente tiende a posicionarse, debido a su estructura bifuncional, en la interfaz entre el recubrimiento y el aire y, por tanto, forma una capa superior independiente incluso cuando se aplica como un ingrediente de la solución de recubrimiento de la primera y/o segunda capa. Simultáneamente, los tensioactivos también actúan como agentes de propagación que mejoran la calidad del recubrimiento. La capa superior independiente formada de esta manera parece ser capaz de

actuar como la capa de barrera mencionada anteriormente, que retrasa la penetración del revelador en el recubrimiento.

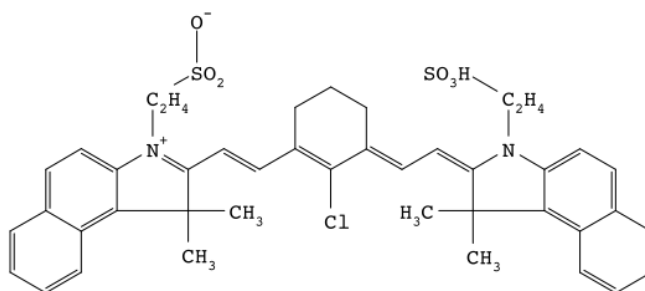
5 Alternativamente, el inhibidor de tipo (a) a (c) puede aplicarse en una solución independiente, recubierta sobre la segunda y/o las otras capas opcionales del recubrimiento. En esta realización, puede resultar ventajoso usar un disolvente en la solución independiente que no sea capaz de disolver los ingredientes presentes en las otras capas, de manera que pueda obtenerse una etapa hidrófoba o repelente de agua altamente concentrada en la parte superior del recubrimiento capaz de actuar como la capa de barrera al revelado mencionada anteriormente.

10 Además, la primera capa o una segunda capa opcional y/o otra capa puede contener polímeros que mejoran aún más la tirada y/o la resistencia química de la plancha. Algunos ejemplos de estos son los polímeros que comprenden grupos imido (-CO-NR-CO-) pendientes, en los que R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido o un grupo arilo opcionalmente sustituido, tal como los polímeros descritos en los documentos EP-A 894 622, EP-A 901 902, EP-A 933 682 y WO 99/63407.

15 Preferiblemente, el recubrimiento de los precursores de plancha de impresión termosensibles descritos anteriormente contiene además un tinte o pigmento absorbente de la luz infrarroja que puede estar presente en la primera capa, la segunda capa y/o en otra capa opcional. Los tintes absorbentes de la luz infrarroja preferidos son tintes de cianina, tintes de merocianina, tintes de indoanilina, tintes de oxonol, tintes de pirilio y tintes de squarilio. Por ejemplo, los documentos EP-A 823327, EP-A 978376, EP-A 1029667, EP-A 1053868, EP-A 1093934, WO 20 97/39894 y WO 00/29214 describen algunos ejemplos de tintes absorbentes de luz infrarroja adecuados. Un compuesto preferido es el siguiente tinte de cianina:



25 IR-1



30 IR-2

Preferiblemente, la concentración del tinte absorbente de rayos infrarrojos en el recubrimiento es de entre 0,25 y 15,0% en peso, más preferiblemente de entre 0,5 y 10,0% en peso, lo más preferiblemente de entre 1,0 y 7,5% en peso con respecto al recubrimiento total.

35 El recubrimiento puede comprender, además, uno o más colorantes como tintes o pigmentos que aportan un color visible al recubrimiento y que permanecen en el recubrimiento en las áreas de imagen que no desaparecen durante la etapa de procesado. De este modo se forma una imagen visible y es posible examinar la imagen litográfica en la plancha de impresión revelada. Estos tintes a menudo se denominan tintes de contraste o tintes indicadores. Preferiblemente, el tinte tiene un color azul y un máximo de absorción en el rango de longitud de onda de entre 600 40 nm y 750 nm. Aunque el tinte absorbe la luz visible, el precursor de impresión preferiblemente no se sensibiliza: es decir, el recubrimiento no se vuelve más soluble en el revelador tras ser expuesto a la luz visible. Algunos ejemplos típicos de estos tintes de contraste son los tintes de tri- o diarilmetano amino-sustituidos, por ejemplo cristal violeta, violeta de metilo, azul puro victoria, flexoblau 630, basonylblau 640, auramina y verde

malaquita. También los tintes que se comentan en profundidad en el documento EP-A 400.706 son tintes de contraste adecuados. Asimismo, pueden usarse como colorantes los tintes que, combinados con aditivos específicos, colorean solo ligeramente el recubrimiento pero se convierten en intensamente coloreados tras la exposición, como los descritos en, por ejemplo, el documento WO 2006/005688.

5 El precursor de plancha termosensible puede exponerse a modo de imagen directamente con calor, por ejemplo, mediante un cabezal térmico, o indirectamente mediante luz infrarroja, preferiblemente una luz infrarroja cercana. La luz infrarroja se convierte preferiblemente en calor mediante un compuesto absorbente de luz infrarroja, tal y como se explicó anteriormente. Preferiblemente, el precursor termosensible de una plancha de impresión litográfica no es sensible a la luz visible, es decir la exposición a la luz visible no produce un efecto sustancial en la velocidad de disolución del recubrimiento en el revelador. Lo más preferiblemente, el recubrimiento no es sensible a luz diurna ambiente.

10 El precursor de plancha de impresión puede exponerse a una luz infrarroja mediante, por ejemplo LEDs o un láser. Más preferiblemente, la luz empleada para la exposición es un láser que emita luz infrarroja cercana con una longitud de onda en el intervalo de entre alrededor de 750 hasta alrededor de 1.500 nm, más preferiblemente de entre 750 y 1.100 nm, como un diodo láser semiconductor, un láser Nd:YAG o un láser Nd:YLF. La potencia de láser necesaria depende de la sensibilidad del precursor de plancha, el tiempo de residencia por píxel del haz de láser, que está determinado por el diámetro del haz (el valor típico de las filmadoras modernas se encuentra en $1/e^2$ de intensidad máxima: 5-25 μm), la velocidad de escaneado y la resolución del aparato de exposición (es decir, el número de píxeles direccionables por unidad de distancia lineal, a menudo expresados en puntos por pulgada o dpi; valor típico: 1.000-4.000 dpi).

15 Comúnmente se utilizan dos tipos de aparatos de exposición láser: filmadoras con tambor interno (ITD) y filmadoras con tambor externo (XTD). Las filmadoras ITD para las planchas térmicas suelen caracterizarse por una velocidad de escaneado muy elevada de hasta 500 m/s y pueden requerir una potencia de láser de varios vatios. Las filmadoras XTD para planchas térmicas que tienen una potencia de láser normal de alrededor de 200 mW hasta alrededor de 1 W operan a una velocidad de escaneado inferior, por ejemplo desde 0,1 hasta 10 m/s. Una filmadora XTD equipada con uno o más diodos láser que emita en el intervalo de longitud de onda de entre 750 y 850 nm constituye una realización especialmente preferida del método de la presente invención.

20 Las filmadoras conocidas pueden usarse como aparatos de exposición fuera de prensa, lo que aporta la ventaja de reducir el tiempo de no funcionamiento de la prensa. Las configuraciones de las filmadoras XTD pueden utilizarse también para exposición en prensa, lo que aporta la ventaja de una colocación en registro inmediato en una prensa multicolor. Los documentos como US 5 174 205 y US 5 163 368 describen más datos técnicos sobre los aparatos de exposición en prensa.

25 Tras la exposición, el precursor de plancha de impresión puede revelarse usando un líquido de procesamiento adecuado tal como una solución acuosa alcalina, eliminando así las áreas sin imagen del recubrimiento. La etapa del revelado puede combinarse con un frotado mecánico, por ejemplo con un cepillo giratorio. Durante el revelado se elimina cualquier capa protectora soluble en agua que estaría presente. También pueden revelarse los termosensibles precursores de una plancha de impresión basados en coalescencia usando agua corriente o soluciones acuosas, por ejemplo una solución de engomado. La solución de goma es típicamente un líquido acuoso que comprende uno o más compuestos protectores de la superficie que con capaces de proteger la imagen litográfica de una plancha de impresión de contaminación o de daños. Son ejemplos adecuados de estos compuestos polímeros hidrófilos filmógenos o tensioactivos. Preferiblemente, la solución de goma tiene un pH de 4 a 10, más preferiblemente de 5 a 8. En el documento EP 1 342 568 se describen soluciones de goma preferidas. Alternativamente, tales precursores de plancha de impresión pueden colocarse, tras exponerse, directamente en una prensa de impresión y revelarse en la prensa suministrando tinta y/o solución de mojado al precursor.

30 Por ejemplo, los documentos EP 1 614 538, EP 1 614 539, EP 1 614 540 y WO/2004/071767 ofrecen más detalles sobre la etapa de revelado.

Precusores fotosensibles de plancha de impresión

35 Además de los materiales térmicos mencionados anteriormente, también pueden usarse recubrimientos fotosensibles en los métodos de la presente invención. Ejemplos típicos de tales planchas son las planchas "PS" sensibles a la luz infrarroja y las llamadas planchas de fotopolímero que contienen una composición fotopolimerizable que se endurece al exponerla a la luz.

40 En una realización particular de la presente invención se usa una plancha "PS" convencional sensible a la luz infrarroja. En el documento EP 1 029 668 A2 se comentan ejemplos adecuados de estas planchas que son sensibles en el rango de 300 a 450 nm (luz infrarroja cercana y luz azul). En las planchas "PS" se usan típicamente composiciones positivas y negativas.

45 Preferiblemente, la capa formadora de imagen positiva comprende un compuesto de o-naftoquinonadiazida (NQD) y

una resina soluble en álcali. Se prefieren, en particular, los ésteres de ácido sulfónico de o-naftoquinonadiazida o los ésteres de ácido carboxílico de o-naftoquinonadiazida de varios compuestos de hidroxilo y amidas de ácido sulfónico de o-naftoquinonadiazida o amidas de ácido carboxílico de o-naftoquinonadiazida de varios compuestos de amina aromáticos. Pueden usarse dos variantes de sistemas NQD: sistemas con un componente y sistemas con dos componentes. Estas planchas de impresión fotosensibles se han descrito ampliamente en la técnica anterior, por ejemplo, en los documentos US 3 635 709, J.P. KOKAI n.º 55-76346, J.P. KOKAI n.º Sho 50-117503, J.P. KOKAI n.º Sho 50-113305, US 3 859 099, US 3 759 711, GB-A 739654, US 4 266 001 y J.P. KOKAI n.º 55-57841.

Preferiblemente, la capa negativa de una plancha "PS" comprende una sal de diazonio, una resina de diazonio o un homo- o copolímero de diazosulfonato de arilo. Entre los ejemplos adecuados de sales de diazonio de bajo peso molecular se incluyen el cloruro de tetrazonio de bencidina, el cloruro de tetrazonio de 3,3'-dimetilbencidina, el cloruro de tetrazonio de 3,3'-dimetoxibencidina, el cloruro de tetrazonio de 4,4'-diaminodifenilamina, el sulfato de tetrazonio de 3,3'-dietilbencidina, el sulfato de diazonio de 4-aminodifenilamina, cloruro de diazonio de 4-aminodifenilamina, el cloruro de diazonio de 4-piperidinoanilina, el sulfato de diazonio de 4-dietilaminoanilina y productos de condensación oligoméricos de diazodifenilamina y formaldehído. Entre los ejemplos de resinas diazo se incluyen productos de condensación de una sal de diazonio aromática como la sustancia fotosensible. Tales productos de condensación se describen, por ejemplo, en el documento DE-P-1 214 086. Preferiblemente, la capa fotosensible o termosensible también contiene un aglutinante, por ejemplo, alcohol polivinílico.

Durante la exposición, las resinas diazo o sales de diazonio se convierten de solubles en agua a insolubles en agua (debido a la destrucción de los grupos diazonio) y, adicionalmente, los productos de fotólisis del diazo pueden aumentar el grado de reticulación del aglutinante polimérico o de la resina diazo, convirtiendo así selectivamente el recubrimiento, en un modelo de imagen, de soluble en agua a insoluble en agua. Las áreas no expuestas permanecen inalteradas, es decir, solubles en agua.

Pueden revelarse tales precursores de una plancha de impresión usando una solución alcalina acuosa tal y como se describe anteriormente.

En una segunda realización adecuada, la plancha de impresión fotosensible está basada en una reacción de fotopolimerización y contiene un recubrimiento que comprende una composición fotocurable que contiene un iniciador por radicales libres (tal y como se divulga, por ejemplo, en los documentos US 5 955 238, US 6 037 098, US 5 629 354, US 6 232 038, US 6 218 076, US 5 955 238, US 6 037 098, US 6 010 824, US 5 629 354, DE 1 470 154, EP 024 629, EP 107 792, US 4 410 621, EP 215 453, DE 3 211 312 y EP A 1 091 247), un compuesto polimerizable (tal y como se divulga en los documentos EP 1 161 4541, EP 1 349 006, WO 2005/109103, EP 1 788 448, EP 1 788 435, EP 1 788 443, EP 1 788 434) y un aglutinante polimérico (tal y como se divulga, por ejemplo, en los documentos US 2004/0260050, US 2005/0003285, US 2005/0123853, 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, US 6 420 089, EP 152 819, EP 1 043 627, US 6 899 994, US 2004/0260050, US 2005/0003285, US 2005/0170286, US 2005/0123853, US 2004/0260050, US 2005/0003285, US 2004/0260050, US 2005/0003285 US 2005/0123853 y US2005/0123853). Se pueden añadir opcionalmente otros ingredientes, tales como sensibilizadores, co-iniciadores, compuestos promotores de adhesión, colorantes, tensioactivos y/o agentes de formación de una imagen directamente visible. Estas planchas de impresión pueden sensibilizarse con luz azul, verde o roja (es decir, con una longitud de onda de entre 450 y 750 nm), con luz violeta (es decir, una longitud de onda de entre 350 y 450 nm) o con luz infrarroja (es decir, una longitud de onda de entre 750 y 1500 nm) usando, por ejemplo, un láser Ar (488 nm) o un láser FD-YAG (532 nm), láseres semiconductores InGaN (350 a 450 nm), un diodo láser infrarrojo (830 nm) o un láser Nd-YAG (1.060 nm).

Típicamente, una plancha de fotopolímero se procesa en un revelador alcalino que tiene un pH > 10 (véase arriba) y luego se goma. Alternativamente, la plancha de fotopolímero expuesta también puede revelarse aplicando una solución de goma al recubrimiento, eliminando así las áreas sin imagen. En el documento WO/2005/111727 se describen soluciones de engomado adecuadas. Tras la etapa de exposición, el precursor expuesto puede colocarse directamente en una prensa y procesarse en la prensa aplicando tinta y/o solución de mojado. 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 se divulgan métodos para fabricar estas planchas.

Para proteger la superficie del recubrimiento de los precursores termosensibles y/o fotosensibles de plancha de impresión, en particular de daños mecánicos, puede aplicarse opcionalmente una capa protectora. 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 y puede producirse de cualquier manera conocida, tal como usando una solución o dispersión acuosa que puede contener, de ser necesario, cantidades pequeñas, es decir, inferiores al 5% en peso con respecto al peso total de los disolventes de recubrimiento para la capa protectora, de disolventes orgánicos. El espesor de la capa protectora puede seleccionarse a cualquier valor adecuado, ventajosamente hasta 5,0 µm, preferiblemente entre 0,1 y 3,0 µm, y especialmente preferible entre 0,15 y 1,0 µm.

Opcionalmente, el recubrimiento puede contener, además, ingredientes adicionales tales como tensioactivos, especialmente tensioactivos perfluorados, partículas de silicón o de dióxido de titanio o partículas de polímero tales como agentes mateantes y espaciadores.

5 Cualquier método de recubrimiento puede utilizarse para aplicar dos o más soluciones de recubrimiento a la superficie hidrófila del soporte. El recubrimiento multicapa puede aplicarse recubriendo/secando cada capa consecutivamente o mediante el recubrimiento simultáneo de las distintas soluciones de recubrimiento a la vez. En la etapa de secado, los disolventes volátiles se retiran del recubrimiento hasta que el recubrimiento se soporte por sí mismo y resulte seco al tacto. Sin embargo, no es necesario (y puede incluso ser imposible) retirar todo el disolvente en la etapa de secado. De hecho, el contenido de disolvente residual puede considerarse una variable de composición adicional mediante la cual la composición puede optimizarse. El secado típicamente se lleva a cabo por soplado de aire caliente sobre el recubrimiento, normalmente a una temperatura de al menos 70 °C, adecuadamente de entre 80-150 °C especialmente de entre 90-140 °C. Además, también pueden utilizarse lámparas de infrarrojos. El tiempo de secado suele ser de 15-600 segundos.

15 Entre el recubrimiento y el secado, o después de la etapa de secado, un tratamiento térmico y una refrigeración posterior pueden aportar ventajas adicionales, tal y como se describe en los documentos WO99/21715, EP-A 1074386, EP-A 1074889, WO00/29214, y WO/04030923, WO/04030924, WO/04030925.

20 La plancha de impresión obtenida de esta manera puede utilizarse para la impresión convencional, denominada impresión offset húmeda, en la cual se aplican a la plancha la tinta y una solución de mojado acuosa. Otro método de impresión adecuado utiliza una denominada tinta de líquido único sin una solución de mojado. Las tintas de líquido único adecuadas aparecen descritas en los documentos US 4 045 232, US 4 981 517 y US 6 140 392. En una realización lo más preferida, la tinta de líquido único comprende una fase de tinta, también denominada fase hidrófoba u oleófila, y una fase poliol, tal y como se describe en el documento WO 00/32705.

EJEMPLOS.

Ejemplo 1

30 1. Preparación y caracterización de los sustratos de aluminio AS-01 a AS-34.

Se desengrasó una película de aluminio con un espesor de 0,30 mm (grado de aluminio: 1.050) sumergiéndola en una solución acuosa que contenía 34 g/l de NaOH a 75 °C durante 5 segundos (sin desplazar la película o agitar la solución) y se enjuagó durante 5 segundos con agua desmineralizada a temperatura ambiente (mientras se desplazaba continuamente la película). A continuación, se granuló electroquímicamente la película durante 8 segundos aplicando una corriente alterna con una densidad de 126 A/dm² en una solución acuosa que contenía 12 g/l de HCl y 12 g/l de SO₄²⁻ a una temperatura de 37 °C, lo que resulta en una densidad de carga total de 1.000 C/dm². El pH del electrolito de granulado fue de 0,55. Antes de granularlo, el sustrato de aluminio se pregrabó durante 3 segundos en el electrolito de granulado.

2. Etapa de decapado

45 Tras la etapa de granulado el sustrato de aluminio se sometió a una etapa de decapado que incluía una polarización catódica en el electrolito de granulado descrito anteriormente. En la Tabla 1 se describen las condiciones de la polarización catódica. A continuación, se enjuagó la película durante 5 segundos con agua desmineralizada a temperatura ambiente mientras se desplazaba continuamente el sustrato de aluminio y, finalmente, se secó.

3. Evaluación del "smut"

50 Los sustratos de aluminio se sumergieron respectivamente en una solución acuosa que contenía 145 g/l de H₂SO₄ a 80 °C durante 0 segundos, 3 segundos y 6 segundos, respectivamente. A continuación, se enjuagaron los sustratos de aluminio durante 5 segundos en agua desmineralizada a temperatura ambiente mientras que se desplazaban continuamente los sustratos y, finalmente, se secaron.

55 A continuación, se midieron los valores L de los sustratos de aluminio usando un espectrofotómetro de tipo GretagMacBeth SpectroEye (comercializado por GretagMacBeth). Se observa una relación lineal entre el valor L de sustratos de aluminio granulados y decapados y el "smut" que permanece sobre ellos, siempre y cuando los valores de rugosidad de los sustratos sean similares.

60 Para cada sustrato de aluminio se determinó por interpolación lineal el tiempo de inmersión al cual el valor L se hace idéntico al valor L de un sustrato de aluminio de referencia.

65 El sustrato de aluminio de referencia es un sustrato que se granuló bajo condiciones idénticas a las de los sustratos AS-01 a AS-34 (tal y como se ha descrito anteriormente) y, a continuación, se decaparon sumergiéndolos en una

ES 2 430 562 T3

solución acuosa que contenía 145 g/l de H₂SO₄ a 80 °C durante 6 segundos.

Tabla 1: condiciones de polarización catódica y resultados del "smut".

Sustrato de aluminio	Condiciones de polarización catódica		Tiempo necesario para eliminar el "smut" (1) s
	Densidad de carga C/dm ²	Densidad de corriente A/dm ²	
AS-01, <i>comp.</i>	25	80	3,05
AS-02, <i>comp.</i>	50	80	2,40
AS-03, <i>comp.</i>	100	80	1,91
AS-04, <i>comp.</i>	200	80	1,00
AS-05, <i>inv.</i>	500	80	0,00
AS-06, <i>comp.</i>	25	160	2,90
AS-07, <i>comp.</i>	50	160	2,64
AS-08, <i>comp.</i>	100	160	2,03
AS-09, <i>comp.</i>	200	160	0,70
AS-10, <i>inv.</i>	500	160	0,00
AS-11, <i>comp.</i>	25	240	2,60
AS-12, <i>comp.</i>	50	240	2,31
AS-13, <i>comp.</i>	200	240	0,67
AS-14, <i>inv.</i>	500	240	0,00
AS-15, <i>comp.</i>	50	80	2,23
AS-16, <i>comp.</i>	75	80	1,90
AS-17, <i>comp.</i>	100	80	1,95
AS-18, <i>comp.</i>	125	80	1,78
AS-19, <i>comp.</i>	50	180	2,48
AS-20, <i>comp.</i>	75	180	2,24
AS-21, <i>comp.</i>	100	180	2,01
AS-22, <i>comp.</i>	125	180	1,41
AS-23, <i>comp.</i>	50	200	2,15
AS-24, <i>comp.</i>	75	200	2,11
AS-25, <i>comp.</i>	100	200	1,75
AS-26, <i>comp.</i>	125	200	1,27
AS-27, <i>comp.</i>	50	220	2,43
AS-28, <i>comp.</i>	75	220	2,11
AS-29, <i>comp.</i>	100	220	1,94
AS-30, <i>comp.</i>	125	220	1,30
AS-31, <i>comp.</i>	50	240	2,38
AS-32, <i>comp.</i>	75	240	2,09

AS-33, comp.	100	240	1,84
AS-34, comp.	125	240	1,21

(1) tiempo de inmersión en 145 g/l de H₂SO₄ a 80 °C para obtener el mismo valor L que el del sustrato de aluminio de referencia.

- 5 La Tabla 1 muestra claramente que se requiere una densidad de carga superior a 200 C/dm² durante la polarización catódica para eliminar el “smut” de la superficie.

Ejemplo 2

- 10 1. Preparación y caracterización de los sustratos de aluminio AS-35 a AS-63.

15 Se desengrasó una película de aluminio con un espesor de 0,30 mm (grado de aluminio: 1050) sumergiéndola en una solución acuosa que contenía 34 g/l de NaOH a 75 °C durante 5 segundos (sin desplazar la película ni agitar la solución) y se enjuagó durante 5 segundos con agua desmineralizada a temperatura ambiente (mientras se desplazaba continuamente la película). A continuación, se granuló electroquímicamente la película tal y como se indica en la Tabla 2 aplicando una corriente alterna con una densidad de x A/dm² en una solución acuosa que contenía y' g/l de HCl e y'' g/l de SO₄²⁻ a una temperatura de 37 °C, lo que resulta en una densidad de carga total de z C/dm². El pH de las soluciones de electrolito de granulado usadas para AS-35 a AS-49 fue de 0,55 y el pH de las soluciones de electrolito de granulado usadas para AS-50 a AS-63 fue de 0,25. Antes de granularla, la película se pregrabó durante 3 segundos en el electrolito de granulado.

20 Tras la etapa de granulado, la película se sometió a una etapa de decapado que incluía una polarización catódica en el electrolito de granulado descrito anteriormente bajo las condiciones descritas en la Tabla 2. A continuación, se enjuagó la película durante 5 segundos con agua desmineralizada a temperatura ambiente mientras se desplazaba continuamente la película y, finalmente, se secó.

25 A fin de caracterizar los sustratos de aluminio resultantes con respecto a la presencia de “smut”, se sumergieron diferentes partes de la película en una solución acuosa que contenía 145 g/l de H₂SO₄ a 80 °C durante 0, 3 y 6 segundos, respectivamente. A continuación, se enjuagaron estas partes durante 5 segundos en agua desmineralizada a temperatura ambiente (mientras se desplazaban continuamente), se secaron y se midieron en cuanto al valor L usando un espectrofotómetro de tipo GretagMacBeth SpectroEye. Se determinó por interpolación lineal el tiempo de inmersión al cual el valor L se hace idéntico al valor L de una película de sustrato de referencia que se ha granulado bajo condiciones idénticas a las descritas anteriormente y luego se ha decapado en una solución acuosa que contenía 145 g/l de H₂SO₄ a 80°C durante 6 segundos.

35 Tabla 2: condiciones de granulado y de polarización catódica y resultado del decapado.

Sustrato de aluminio	Condiciones de granulado				Condiciones de polarización catódica		Tiempo de decapado (1) s
	HCl Conc. y' g/l	Sulfato Conc. y'' g/l	Densidad de carga z C/dm ²	Densidad de corriente x A/dm ²	Densidad de carga C/dm ²	Densidad de corriente A/dm ²	
AS-35, comp.	12	12	1000	126	100	240	2,75
AS-36	12	12	1000	126	200	240	2,56
AS-37	12	12	1000	126	300	240	1,80
AS-38, inv	12	12	1000	126	400	240	0,1
AS-39, inv	12	12	1000	126	500	240	0,00
AS-40	12	12	1000	76	100	240	3,40
AS-41	12	12	1000	76	200	240	3,75
AS-42	12	12	1000	76	300	240	2,34
AS-43, inv	12	12	1000	76	400	240	0,1

ES 2 430 562 T3

AS-44, inv	12	12	1000	76	500	240	0,00
AS-45	12	12	1000	176	100	240	3,18
AS-46	12	12	1000	176	200	240	2,93
AS-47	12	12	1000	176	300	240	2,04
AS-48, inv	12	12	1000	176	400	240	0,00
AS-49, inv	12	12	1000	176	500	240	0,00
AS-50	20	8	950	168	50	80	2,64
AS-51	20	8	950	168	100	80	2,11
AS-52	20	8	950	168	150	80	1,35
AS-53	20	8	950	168	200	80	0,96
AS-54	20	8	950	168	300	80	0,39
AS-55, inv	20	8	950	168	400	80	0,00
AS-56, inv	20	8	950	168	500	80	0,00
AS-57	20	8	950	168	50	240	2,44
AS-58	20	8	950	168	100	240	1,36
AS-59	20	8	950	168	150	240	0,74
AS-60	20	8	950	168	200	240	0,61
AS-61	20	8	950	168	300	240	0,30
AS-62, inv	20	8	950	168	400	240	0,00
AS-63, inv	20	8	950	168	500	240	0,00

(1): tiempo de inmersión (s) en 145 g/l de H₂SO₄ a 80 °C para obtener el mismo valor L que el del sustrato de aluminio de referencia.

- 5 Los resultados en la Tabla 2 muestran claramente que la polarización catódica requiere una densidad de carga de al menos 400 C/dm² para eliminar el "smut" presente sobre la superficie.

REIVINDICACIONES

1. Método para fabricar un soporte de una plancha de impresión litográfica que comprende los pasos de :
 - (i) proporcionar un soporte de aluminio,
 - (ii) granular dicho soporte en una solución de electrolito de granulado,
 - (iii) tratar el soporte granulado en una solución de decapado por electrolito que contiene ácido clorhídrico aplicando una corriente continua que resulta en una densidad de carga Q, que se caracteriza por que la solución de electrolito de decapado tiene un pH < 1 y que Q es de al menos 400 C/dm².
2. Método según la reivindicación 1, en el que Q oscila entre 400 y 1.000 C/dm².
3. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que pH es > 0.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la densidad de carga Q se obtiene aplicando la corriente continua durante un periodo de tiempo que oscila entre 0,1 y 10 segundos.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, en el que la densidad de carga Q se obtiene aplicando la corriente continua durante un periodo de tiempo de < 5 segundos.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la corriente continua tiene una densidad que oscila entre 50 y 300 A/dm².
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrolito de granulado y el electrolito de decapado tienen la misma composición.
8. Método según la reivindicación 7, en el que los pasos (ii) y (iii) se llevan a cabo en el (los) mismo(s) depósito(s) de tratamiento.
9. Método según la reivindicación 8, en el que el depósito de tratamiento comprende un área equipada de fuentes de corriente alterna y otra área equipada de fuentes de corriente continua.
10. Método para fabricar un precursor de una plancha de impresión litográfica que comprende los pasos de :
 - (i) proporcionar un soporte fabricado mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
 - (ii) aplicar un recubrimiento que comprende al menos una capa formadora de imagen termosensible o fotosensible sobre dicho soporte,
 - (iii) secar el precursor obtenido.

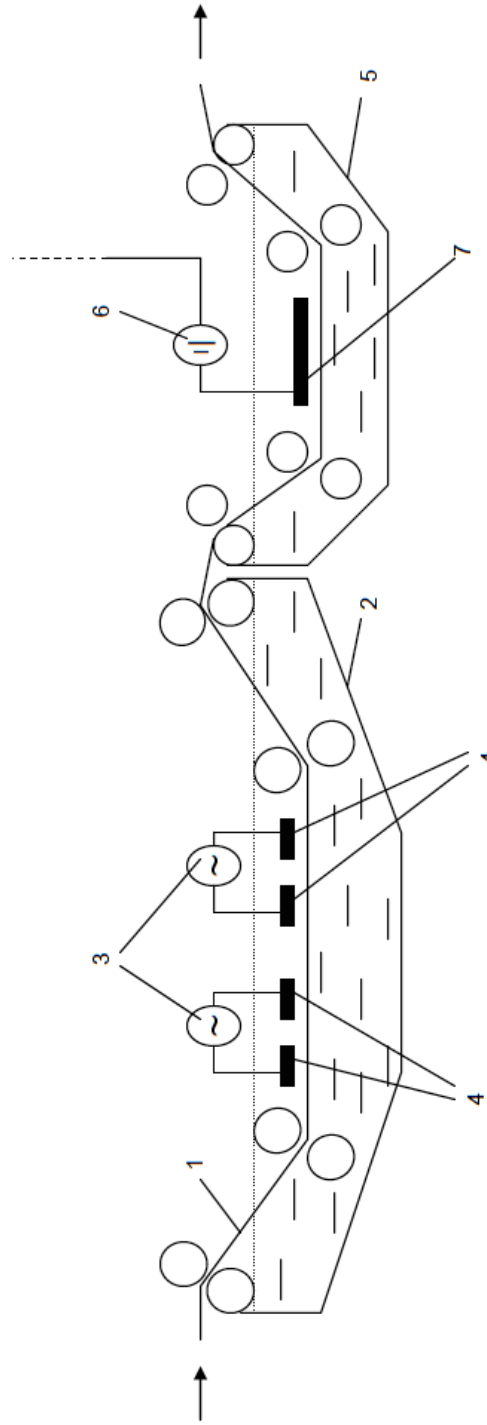


Fig. 1

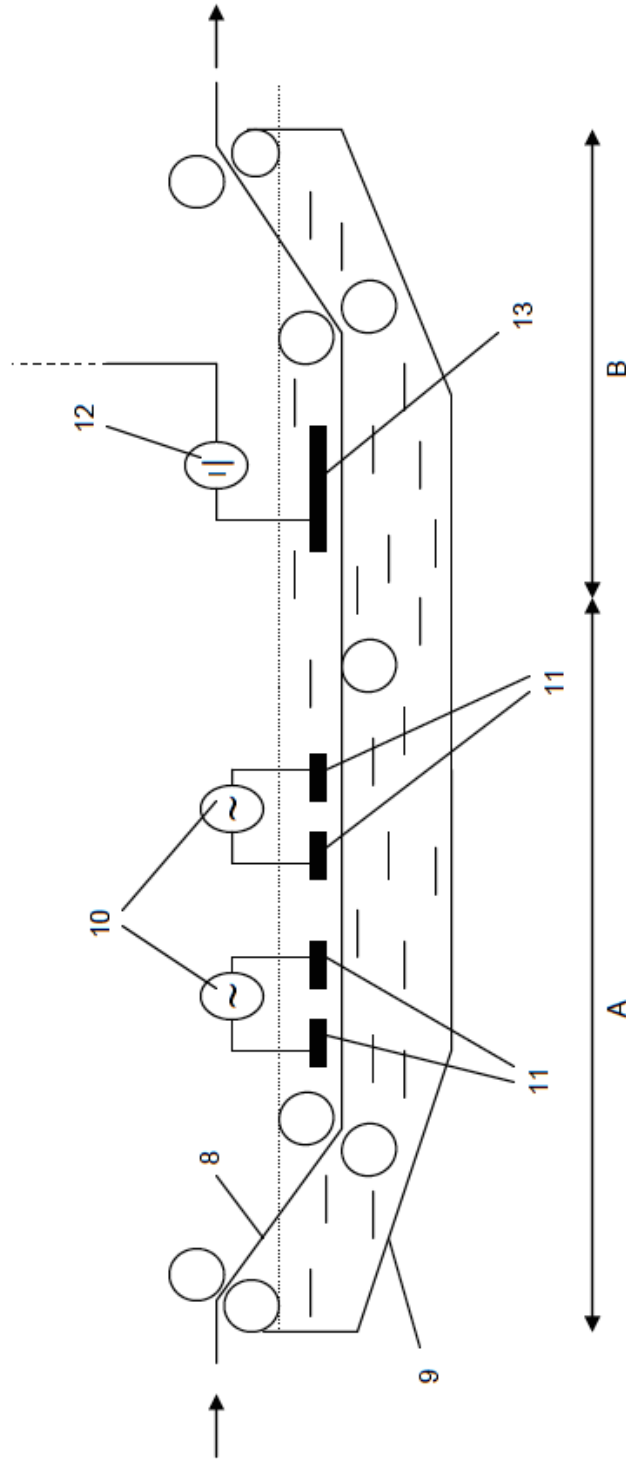


Fig. 2