(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 436 000**

(51) Int. Cl.:
***B41C 1/10*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2008** **E 08832772 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013** **EP 2197678**

(54) Título: **Precursor de plancha de impresión litográfica**

(30) Prioridad:

**09.10.2007 EP 07118085**
**09.10.2007 US 978493 P**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**26.12.2013**

(73) Titular/es:

**AGFA GRAPHICS NV (100.0%)**
**SEPTESTRAAT 27**
**2640 MORTSEL, BE**

(72) Inventor/es:

**VAN AERT, HUBERTUS;**
**MEISTERS, AUGUSTIN y**
**LINGIER, STEFAAN**

(74) Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 436 000 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Precursor de plancha de impresión litográfica

### Campo de la invención

La presente invención se refiere a un precursor de plancha de impresión litográfica.

### Antecedentes de la invención

Las prensas de impresión litográfica usan la denominada matriz de impresión como plancha de impresión que se monta sobre un cilindro de la prensa de impresión. La matriz porta una imagen litográfica sobre su superficie y se obtiene una impresión aplicando tinta a dicha imagen y a continuación transfiriendo la tinta de la matriz a un material receptor, que habitualmente es papel. En el método convencional, denominada impresión litográfica en "húmedo", se suministra la tinta así como una solución acuosa de mojado (también denominada líquido humectante) a la imagen litográfica que consiste en áreas oleofílicas (o hidrofóbicas, es decir que aceptan la tinta y repelen el agua) así como en áreas hidrofílicas (u oleofóbicas, 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 que no absorben la tinta (repelen la tinta) y durante la impresión driográfica, solo se suministra tinta a la matriz.

Las matrices de impresión se obtienen generalmente mediante la exposición por imágenes y el procesamiento de un material formador de imagen denominado precursor de plancha. Además de las bien conocidas planchas fotosensibles, denominadas presensibilizadas, que son adecuadas para exposición de contacto UV a través de una máscara de película, a finales de la década de 1990 también se han hecho muy populares los precursores de plancha de impresión sensibles al calor. Tales materiales térmicos ofrecen la ventaja de la estabilidad a la luz del día y se usan especialmente en el método denominado ordenador a plancha donde el precursor de plancha se expone directamente, es decir, sin el uso de una máscara de película. El material se expone al calor o a la luz infrarroja y el calor generado desencadena procesos (físico)químicos, tales como ablación, polimerización, insolubilización por reticulación de un polímero, solubilización inducida por calor o coagulación de partículas de un látex de polímero termoplástico.

Las planchas térmicas más populares forman una imagen mediante la diferencia de solubilidad inducida por calor en un revelador alcalino entre las áreas expuestas y no expuestas del revestimiento. El revestimiento comprende habitualmente un aglutinante oleofílico, por ejemplo una resina fenólica, cuyo índice de disolución en el revelador se reduce (proceso en negativo) o aumenta (proceso en positivo) mediante la exposición por imágenes. Durante el procesamiento, la solubilidad diferencial conduce a la retirada de las áreas de no imagen (no impresión) del revestimiento, dejando al descubierto de ese modo el soporte hidrofílico, mientras que las áreas de imagen (impresión) del revestimiento permanecen en soporte. Los ejemplos habituales de tales planchas se describen, por ejemplo, en los documentos de Patente EP-A 625728, 823327, 825927, 864420, 894622 y 901902. Las realizaciones de proceso en negativo de tales materiales térmicos a menudo requieren una etapa de precalentamiento entre la exposición y el revelado como se describe, por ejemplo, en el documento de Patente EP-625,728.

Los precursores de plancha de proceso en negativo que no requieren una etapa de precalentamiento pueden contener una capa de registro de imagen que trabaja por coalescencia de partículas inducida por calor de las partículas de un polímero termoplástico (látex), como se describe, por ejemplo, en los documentos de Patente EP-As 770 494, 770 495, 770 496 y 770 497. Estas patentes desvelan un método de fabricación de una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de (1) exponer por imágenes un elemento formador de imagen que comprende partículas de polímero termoplástico hidrofóbico dispersadas en un aglutinante hidrofílico y un compuesto capaz de convertir luz en calor, (2) y revelar el elemento expuesto por imágenes aplicando solución de mojado y/o tinta.

Algunos de estos procesos térmicos permiten la fabricación de planchas sin procesamiento en húmedo y se basan, por ejemplo, en la ablación de una o más capas del revestimiento. En las áreas expuestas se revela la superficie de una capa subyacente que tiene una afinidad hacia la tinta o la solución de mojado diferente que la superficie del revestimiento no expuesto.

Otros procesos térmicos que permiten la fabricación de planchas sin procesamiento en húmedo son, por ejemplo, procesos basados en la conversión hidrofílica/oleofílica inducida por calor de una o más capas del revestimiento de modo que en las áreas expuestas se crea una afinidad hacia la tinta o el humectante diferente que en la superficie del revestimiento no expuesto.

El documento de Patente JP 2006/330670 desvela un precursor de plancha de impresión que contiene un revestimiento que incluye un agente de difusión que comprende un grupo fluoroalquilo.

Los precursores de plancha de impresión son susceptibles al daño causado por las fuerzas mecánicas aplicadas a la superficie del revestimiento durante el transporte, manipulación mecánica y/o manipulación manual. Después de revestirse y secarse, los precursores de plancha de impresión térmica se cortan, se apilan y se envasan en cajas por medio de un equipo de envasado específico. Durante el transporte de los precursores de plancha de impresión envasados, las planchas se pueden mover las unas sobre las otras. El grado de este carácter deslizante se puede determinar mediante el coeficiente de rozamiento estático que se mide entre dos precursores apilados: un bajo coeficiente de rozamiento estático entre la superficie de un precursor de plancha de impresión y la hoja de separación entre piezas sobre la parte superior de la misma, o entre la superficie de un precursor de plancha de impresión y la parte trasera de aluminio de la plancha sobre la parte superior de la misma, en el caso de que no se usen hojas de separación entre piezas, da como resultado el deslizamiento de las planchas. El deslizamiento de las planchas no solo provoca situaciones inseguras durante el transporte, sino que también conduce al daño en la superficie del precursor de plancha, tal como, por ejemplo, la formación de las bien conocidas "rozaduras". Las rozaduras son inaceptables desde un punto de vista estético, pero además estas áreas de revestimiento a menudo no absorben suficiente tinta durante la impresión y dan como resultado una mala, a veces inaceptable, calidad de impresión. Por otra parte, los precursores de plancha de impresión caracterizados por una superficie que tiene un alto coeficiente de rozamiento estático serán mucho menos deslizantes pero, en general, la preparación -es decir, la capacidad de revestimiento- de tales precursores de plancha de impresión es difícil en las condiciones industriales de revestimiento y secado. Por lo tanto, se obtiene un precursor con una superficie irregular y no uniforme -también denominado en la técnica superficie con mala cosmética de revestimiento. Por lo tanto, en las condiciones industriales de revestimiento y secado es muy difícil obtener un precursor de plancha de impresión con una superficie caracterizada por una excelente cosmética de revestimiento y al mismo tiempo un elevado coeficiente de rozamiento estático.

**Sumario de la invención**

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un precursor de plancha de impresión con un revestimiento sensible al calor y/o a la luz que tiene una superficie lisa, regular y uniforme, y que al mismo tiempo tiene un coeficiente de rozamiento suficientemente alto; es decir, un coeficiente de rozamiento mediante el cual los precursores de plancha apilados no se mueven fácilmente entre sí durante la manipulación y/o el transporte.

Este objetivo se alcanza mediante la reivindicación 1, es decir, un precursor de plancha de impresión litográfica de proceso en positivo sensible al calor que comprende un soporte que tiene una superficie hidrofílica o que está provisto con una capa hidrofílica, y un revestimiento sensible al calor y/o a la luz que comprende un tensioactivo, caracterizado por que dicho tensioactivo comprende un bloque de poliéter que incluye un grupo lateral fluoroalquilo y un grupo de unión de uretano.

Se descubrió sorprendentemente que los tensioactivos usados en la presente invención, al contrario que los tensioactivos de la técnica anterior, no solo proporcionan una buena capacidad de revestimiento al revestimiento -es decir, una buena cosmética de revestimiento o un revestimiento con una superficie regular y lisa- sino que al mismo tiempo proporcionan un revestimiento con un coeficiente de rozamiento suficientemente alto.

Otros rasgos, elementos, etapas, características y ventajas de la presente invención serán más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferentes de la presente invención.

**Descripción detallada de la invención**

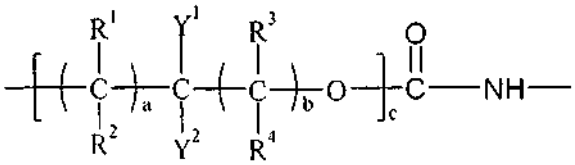
El precursor de plancha de impresión litográfica de la presente invención comprende un revestimiento sensible al calor y/o a la luz sobre un soporte. El mecanismo de formación de imagen de tales precursores de plancha de impresión se puede desencadenar mediante la exposición directa al calor, por ejemplo por medio de un cabezal térmico, o mediante la absorción de luz de uno o más compuestos del revestimiento que son capaces de convertir la luz, más preferentemente la luz infrarroja, en calor.

El revestimiento comprende un tensioactivo que comprende un bloque de poliéter que incluye un grupo lateral fluoroalquilo y un grupo de unión de uretano. El grupo fluoroalquilo puede ser lineal o ramificado e incluye una unidad $-(CF_2)-$ y/o $-(CHF)-$. El número de tales unidades puede ser 1, es decir $-(CF_3)$, $-(CHF_2)$ o $-(CH_2F)$; o más de 1, preferentemente menos de 20; más preferentemente menos de 15 y lo más preferentemente entre 2 y 10.

En una realización preferente, el bloque de poliéter incluye un grupo lateral alcoxifluoroalquilo. El grupo alcoxifluoroalquilo incluye una unidad $-[(CR^aR^b)_g-O-(CR^cR^d)_h$-fluoroalquilo$]-$ donde $R^a$, $R^b$, $R^c$ y $R^d$ representan independientemente hidrógeno, un grupo alquilo o fluoroalquilo y g y h representan independientemente un número entero $\geq 0$.

El grupo de unión de uretano presente en el tensioactivo puede estar unido al bloque de poliéter que incluye el grupo fluoroalquilo y/o el grupo alcoxifluoroalquilo lateral; o puede estar unido a otro bloque polimérico tal como un bloque de poliéter, poliéster, poliuretano o alcohol polivinílico presente opcionalmente en el tensioactivo.

El tensioactivo usado en la presente invención comprende preferentemente la unidad estructural representada por la siguiente fórmula (I):



(I)

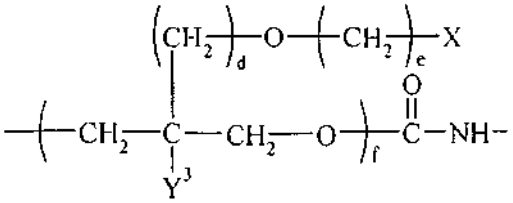
donde
a y b representan independientemente un número entero ≥ 0;
c representa un número entero que varía entre 1 y 40, preferentemente un número entero que varía entre 2 y 20;
$Y^1$ representa un grupo fluoroalquilo o un grupo alcoxifluoroalquilo;
$Y^2$ representa hidrógeno; un grupo alquilo opcionalmente sustituido tal como un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario o pentilo, un grupo fluoroalquilo o un grupo alcoxifluoroalquilo;
$R^1$ a $R^4$ representan independientemente hidrógeno, fluoruro, un grupo alquilo opcionalmente sustituido tal como, por ejemplo, un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario o pentilo; un grupo fluoroalquilo o un grupo arilo opcionalmente sustituido.
Los sustituyentes opcionales del grupo alquilo o arilo pueden ser un halógeno tal como F, Cl, Br o I; un grupo alquilo o un grupo fluoroalquilo.
El grupo fluoroalquilo y el grupo alcoxifluoroalquilo se han definido anteriormente.

En una realización más preferente, el tensioactivo comprende la unidad estructural representada por la fórmula (I) donde:

a y b representan independientemente un número entero ≥ 0;
c representa un número entero que varía entre 1 y 40, preferentemente un número entero que varía entre 2 y 20;
$Y^1$ representa un grupo fluoroalquilo o un grupo alcoxifluoroalquilo;
$Y^2$ representa hidrógeno; un grupo alquilo opcionalmente sustituido tal como un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario o pentilo;
$R^1$ a $R^4$ representan independientemente hidrógeno, fluoruro, un grupo alquilo opcionalmente sustituido tal como, por ejemplo, un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario o pentilo; un grupo fluoroalquilo o un grupo arilo opcionalmente sustituido. Los sustituyentes opcionales del grupo alquilo o arilo pueden ser un halógeno tal como F, Cl, Br o I; un grupo alquilo o un grupo fluoroalquilo.

El grupo fluoroalquilo y el grupo alcoxifluoroalquilo se han definido anteriormente.

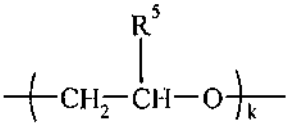
En la realización más preferente, el tensioactivo incluye un bloque de poliéter que incluye un grupo lateral alcoxifluoroalquilo y un grupo de unión de uretano representado por la fórmula (II):



(II)

donde d y e representan un número entero ≥ 0;
X representa un grupo fluoroalquilo;
$Y^3$ representa hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido tal como un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario o pentilo;
y f representa un número entero que varía entre 1 y 40, preferentemente un número entero que varía entre 2 y 20.
Los sustituyentes opcionales del grupo alquilo o arilo pueden ser un halógeno tal como F, Cl, Br o I; un grupo alquilo o un grupo fluoroalquilo.

El tensioactivo usado en la presente invención puede comprender además uno o más bloques de poliéter que se representan mediante la fórmula (III):

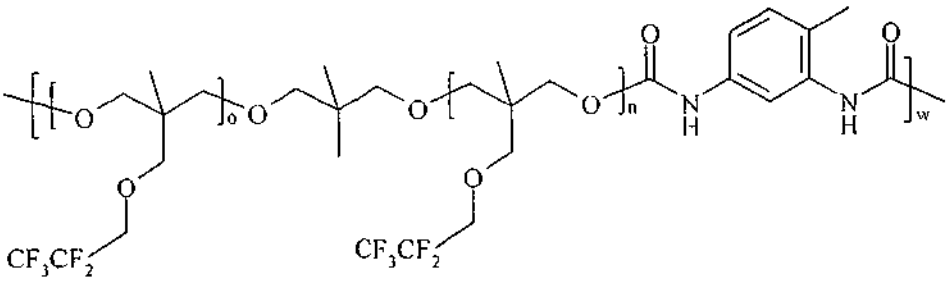


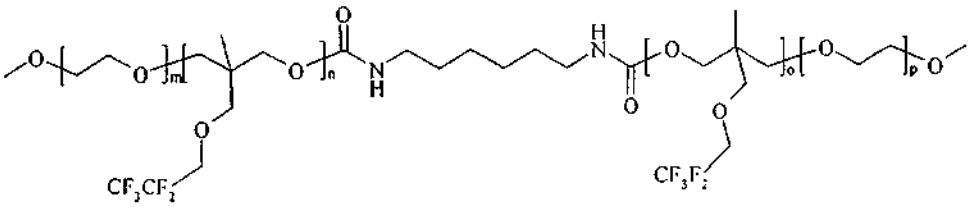
(III)

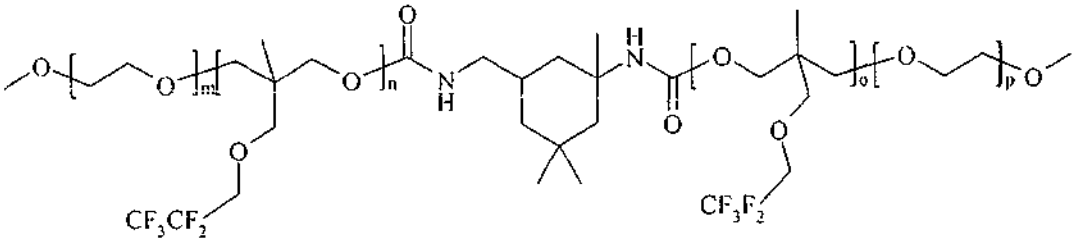
donde $R^5$ representa hidrógeno; un grupo alquilo o cicloalquilo opcionalmente sustituido tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, ciclopentilo; un grupo arilo, aralquilo o heteroalquilo opcionalmente sustituido; y k representa un número entero que varía entre 1 y 40, preferentemente un número entero que varía entre 2 y 20. Los sustituyentes opcionales del grupo alquilo o arilo pueden ser un halógeno tal como F, Cl, Br o I; un grupo alquilo o un grupo fluoroalquilo.

Las unidades estructurales representadas por las fórmulas (I) y/o (II) pueden estar unidas juntas y/o pueden estar unidas, opcionalmente a través de un grupo de unión, a un bloque de poliéter representado por la fórmula (III), un bloque de poliéster, poliuretano o alcohol polivinílico formando copolímeros en dibloque. Mediante la unión adicional de copolímeros en dibloque, se pueden formar copolímeros en multibloque.

Tales copolímeros en dibloque se pueden preparar, por ejemplo, por reacción de un poliéter terminado en monohidroxi que comprende un grupo lateral fluoroalquilo o alcoxifluoroalquilo con uno, dos o más grupos funcionales isocianato de un compuesto de mono, di o multiisocianato, opcionalmente seguido de la reacción del grupo o grupos funcionales isocianato restantes con un poliéter que comprende opcionalmente un grupo lateral fluoroalquilo o alcoxifluoroalquilo, un poliéster, poliuretano o alcohol polivinílico. Si el poliéter terminado en hidroxi que comprende un grupo lateral fluoroalquilo o alcoxifluoroalquilo contiene dos o más grupos terminales hidroxi, se obtiene copolímeros en tribloque o multibloque por reacción con compuestos de mono, di y/o multiisocianato. Estos copolímeros en tri o multibloque pueden comprender, por ejemplo, las siguientes unidades estructurales:







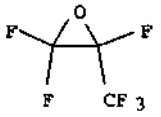
donde independientemente en cada una de las estructuras anteriores m, n, o, p y w representan independientemente un número entero que varía entre 1 y 40, preferentemente un número entero que varía entre 2 y 20.

Los poliéteres terminados en hidroxi que comprenden un grupo lateral fluoroalquilo o alcoxifluoroalquilo se pueden obtener, por ejemplo, mediante polimerización catiónica de apertura de anillo de un oxetano sustituido con

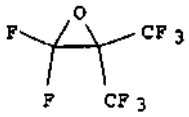
fluoroalquilo o alcoxifluoroalquilo con un alcohol como iniciador. El iniciador de alcohol puede ser un alcohol monofuncional o un alcohol multifuncional tal como un diol, un triol o un tetraalcohol. Pueden tener un peso molecular bajo (es decir, no polimérico) o pueden ser alcoholes poliméricos tales como polímeros de condensación, por ejemplo, poliuretanos, poliésteres o poliéteres terminados en mono o dihidroxi o polímeros de adición, por ejemplo, alcohol polivinílico. Cuando los alcoholes son monofuncionales, se obtienen poliéteres de fluoroalquilo y/o alcoxifluoroalquilo terminados en monohidroxi; cuando los alcoholes son multifuncionales, se obtienen poliéteres de fluoroalquilo y/o alcoxifluoroalquilo terminados en multihidroxi tales como, por ejemplo, poliéteres de fluoroalquilo y/o alcoxifluoroalquilo terminados en bis, tris o tetrahidroxi (ramificación en estrella).

Oxetanos sustituidos con fluoroalquilo y alcoxifluoroalquilo adecuados para la preparación de los tensioactivos incluyen:

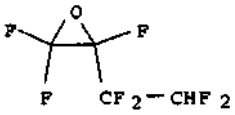
óxido de hexafluoropropileno:



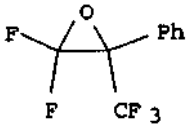

óxido de perfluoroisobuteno:



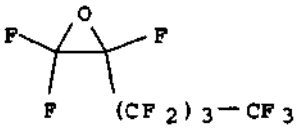

trifluoro(1,1,2,2-tetrafluoroetil)-oxirano:



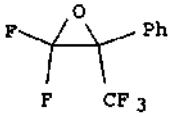

6-hidroperfluoro-1,2-epoxihexano:



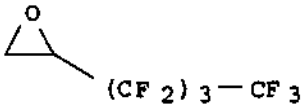

trifluoro(nonafluorobutil)oxirano:



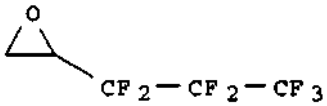

2,2-difluoro-3-fenil-3-(trifluorometil)-oxirano:



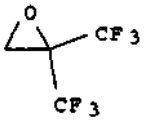

(heptafluoropropil)-oxirano,



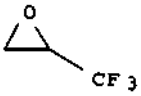
(heptafluoropropil)-oxirano:



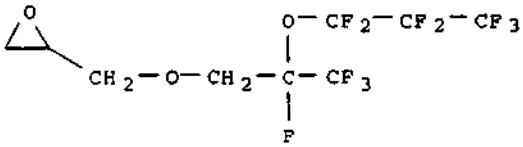
2,2-bis(trifluorometil)oxirano:



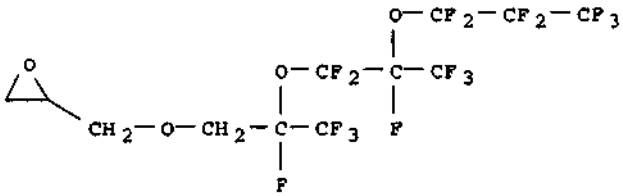
trifluorometiloxirano:



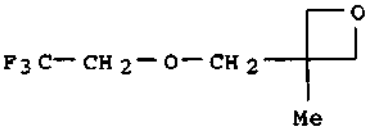
[[2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxi)propoxi]metil)-oxirano:



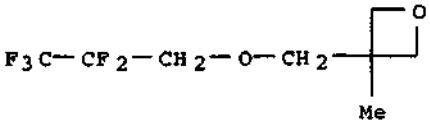
[[2,3,3,3-tetrafluoro-2-[1,1,2,3,3,3-hexafluoro-2-(heptafluoropropoxi)propoxi]propoxi]metil]-oxirano:



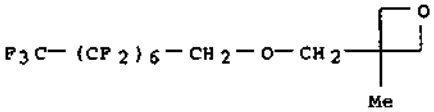
3-(2,2,2-trifluoroetoximetil)-3-metiloxetano:



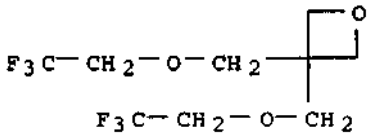
3-metil-3-[(2,2,3,3,3-pentafluoropropoxi)metil]oxetano:



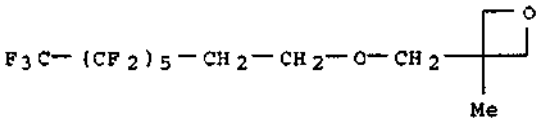
3-metil-3-[[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluorooctil)oxi]metil]-oxetano:



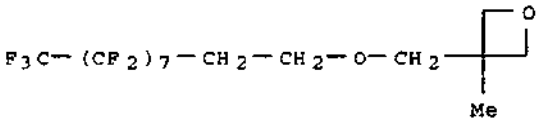
3,3-bis[(2,2,2-trifluoroetoxi)metil]-oxetano:



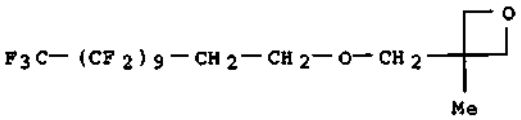
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctiloximetil-3-metiloxetano:



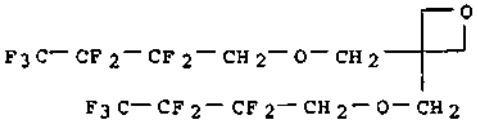
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodeciloximetil-3-metiloxetano:



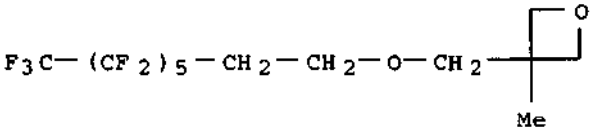
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heneicosafluorododeciloximetil-3-metiloxetano:



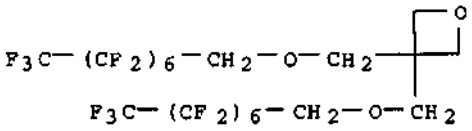
3,3-bis(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoximetil)-3-oxetano:



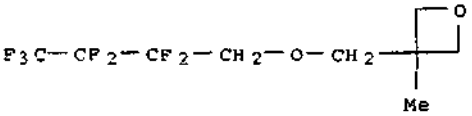
3-metil-3-[[(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctil)oxi]metil] oxetano:



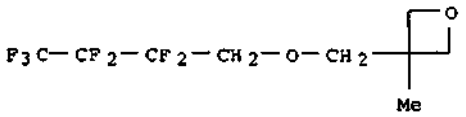
3,3-bis[[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluorooctil)oxi]metil]-oxetano:



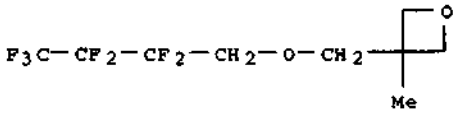
3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoximetil)-3-metiloxetano:



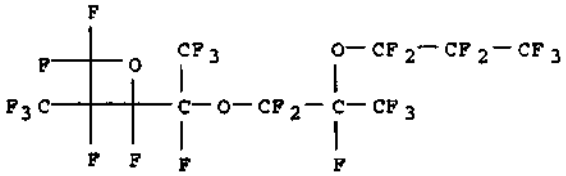
3-[(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoxi)metil]-3-metiloxetano:



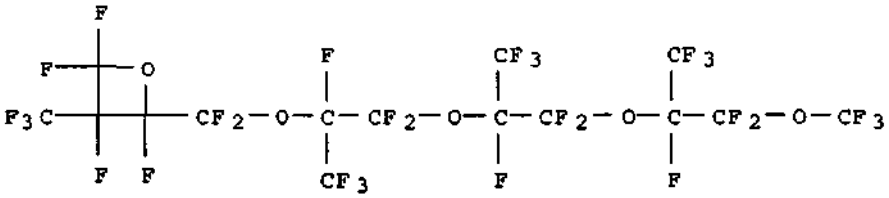
3-[(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoxi)metil]-3-metiloxetano:



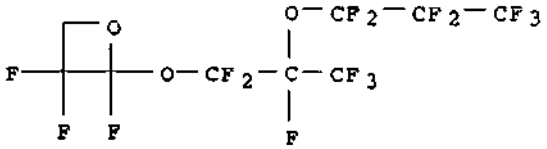
2,2,3,4-tetrafluoro-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-[1,1,2,3,3,3-hexafluoro-2-(heptafluoropropoxi)propoxi]etil]-3-(trifluorometil)-oxetano:



2,2,3,4-tetrafluoro-4-[1,1,3,4,4,6,7,7,9,10,10,12,12,12-tetradecafluoro-3,6,9-tris(trifluorometil)-2,5,8,11-tetraoxa-dodec-1-il]-3-(trifluorometil)-oxetano:

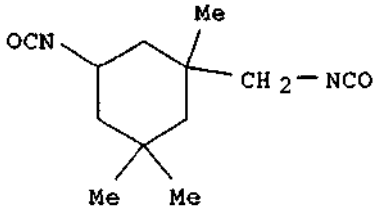


2,3,3-trifluoro-2-[1,1,2,3,3,3-hexafluoro-2-(heptafluoropropoxi)propoxi]-oxetano:



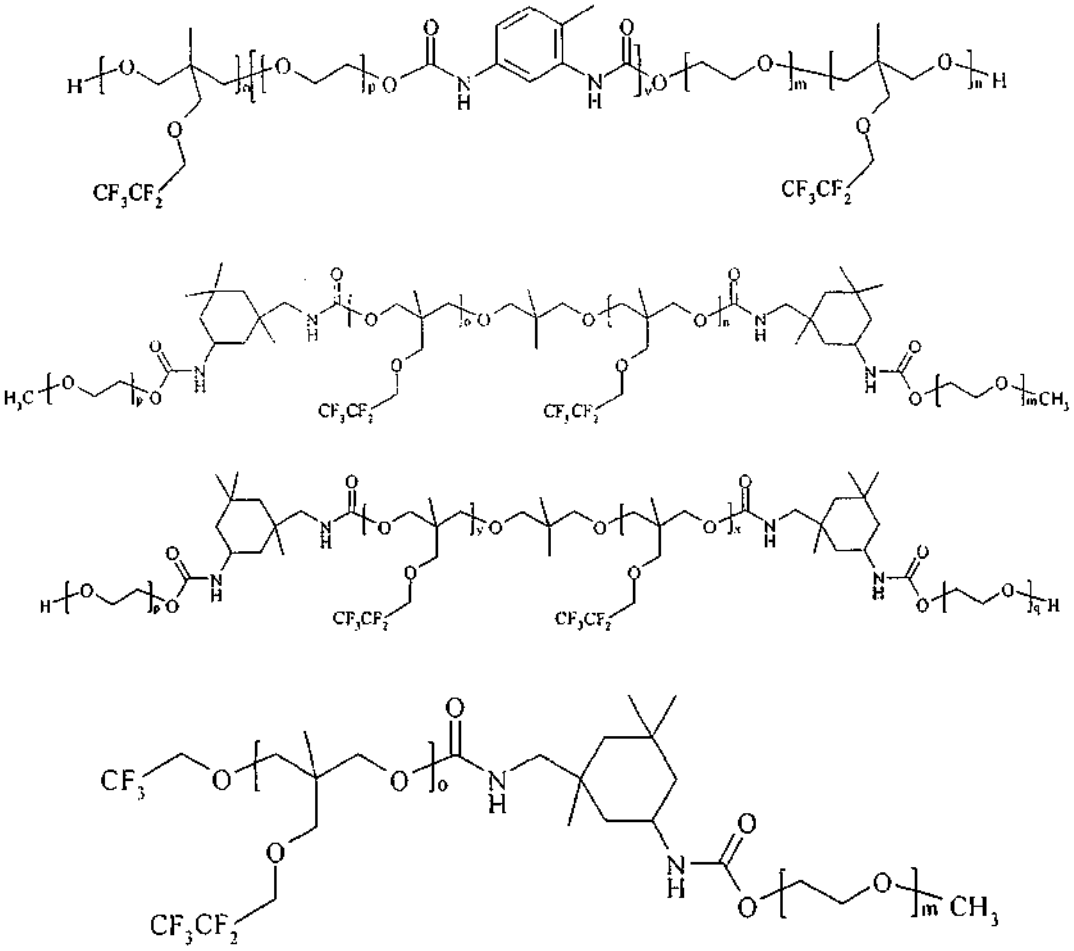
Isocianatos adecuados para la preparación de los tensioactivos incluyen isocianatos monofuncionales tales como isocianato de fenilo, isocianato de estearilo, isocianato de 2-(metacriloxi)etilo, isocianato de metilo, isocianatociclohexano, isocianato de etilo, 1-(isocianatometil)benceno, isocianato de 4-metoxifenilo, isocianato de isopropilo, isocianato de m-anisilo y isocianato de 2-tolilo; diisocianatos tales como diisocianato de 1,6-hexileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de isoforona, diisocianato de tolileno, 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, diisocianato de 1,4-fenileno, isocianato de tetrametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de 1,5-naftileno y diisocianato de m-xilileno; o isocianatos multifuncionales tales como el trímero de isocianurato de hexametilendiisocianato.

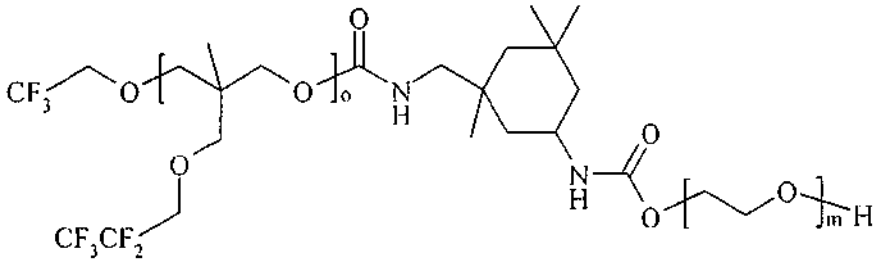
Un diisocianato específico de interés es el siguiente diisocianato de isoforona:

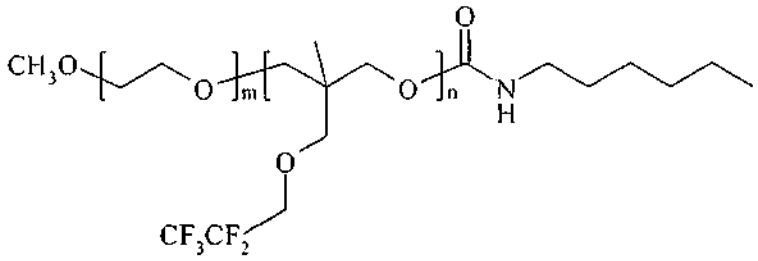


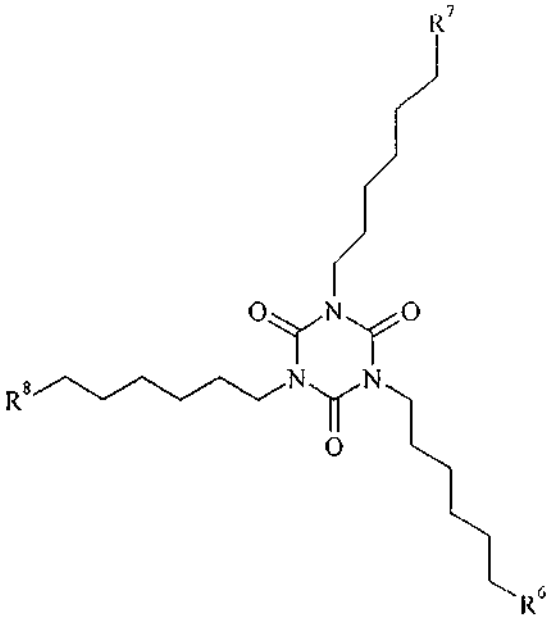

El grupo de unión que puede unir las unidades estructurales representadas por las fórmulas (I), (II) y/o (III) y/o otros bloques poliméricos tales como, por ejemplo, bloques de poliéster, poliuretano o alcohol polivinílico, puede tener hasta 20 átomos de carbono y puede contener al menos un átomo seleccionado entre C, H, N, O y S. Grupos de unión preferentes son un grupo alquileno lineal que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo lineal, ramificado, o cíclico que tiene de 3 a 18 átomos de carbono, un grupo alquinileno que tiene de 2 a 18 átomos de carbono y un grupo arileno que tiene de 6 a 20 átomos, -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, - CS-, $-NR^nR^o-$, $-CO-NR^n-$, $-NR^n-CO-$, $-NR^n-CO-O-$, $-O-CO-NR^n-$, $-NR^n-CO-NR^o-$, $-NR^n-CS-NR^o-$, un grupo fenileno, un grupo naftaleno, un grupo antraceno, un grupo heterocíclico, o combinaciones de los mismos, donde $R^n$ y $R^o$ representan cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, heterocíclico, arilo, heteroarilo, aralquilo o heteroaralquilo opcionalmente sustituido. Sustituyentes preferentes de los últimos grupos son un grupo alcoxi que tiene hasta 12 átomos de carbono, un halógeno o un grupo hidroxilo.

Ejemplos adecuados de tensioactivos en dibloque y multibloque incluyen los siguientes tensioactivos:

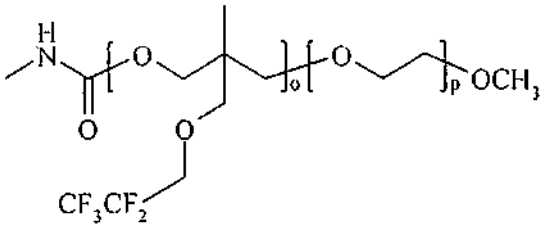




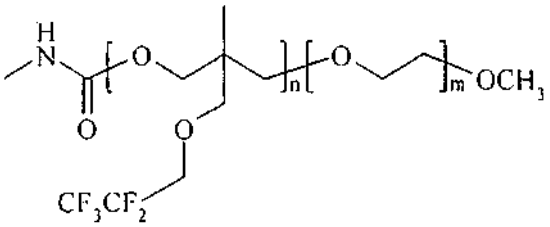




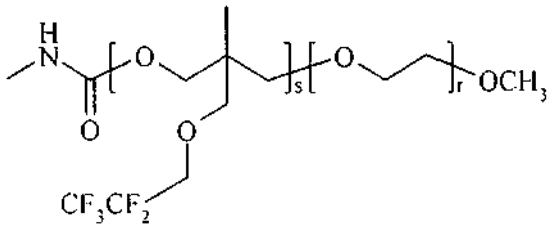
$R^6$ =

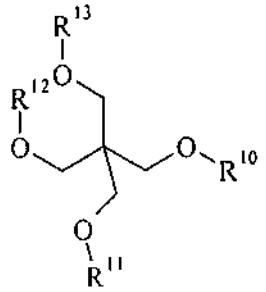


$R^7$ =

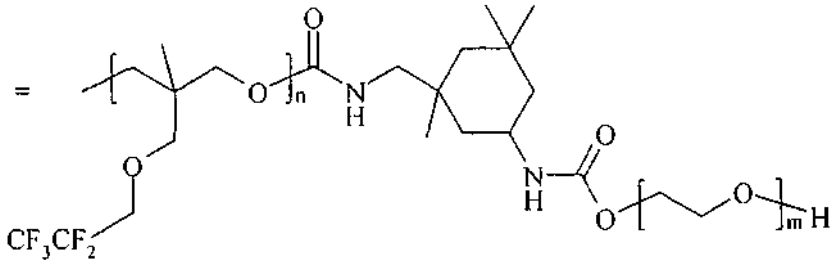


$R^8$ =

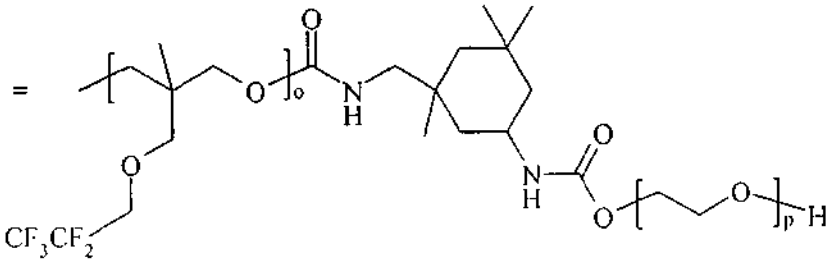




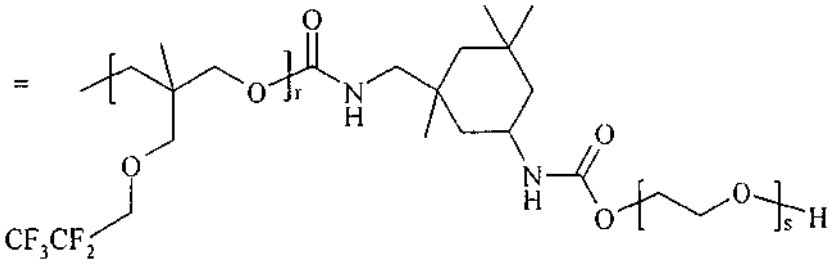
$R^{10}$ =



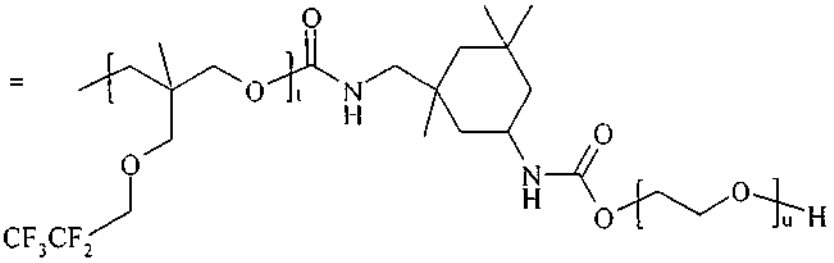
$R^{11}$ =



$R^{12}$ =



$R^{13}$ =



donde independientemente en cada una de las estructuras anteriores m, n, o, p, r, s, t, x, y, u, q y v representan independientemente un número entero que varía entre 1 y 40, preferentemente un número entero que varía entre 2 y 20.

La cantidad de tensioactivo en el revestimiento varía preferentemente entre un 0,05 % en peso y un 5 % en peso, más preferentemente entre un 0,1 % en peso y un 3 % en peso y lo más preferentemente entre un 0,15 % en peso y un 1,5 % en peso.

El precursor de plancha de impresión térmica comprende un revestimiento sensible al calor y/o a la luz y es de proceso en positivo. Su mecanismo de trabajo se basa en la solubilización inducida por calor de una resina oleofílica. La resina oleofílica es preferentemente un polímero que es soluble en un revelador acuoso, más preferentemente en una solución reveladora alcalina acuosa con un pH entre 7,5 y 14. Polímeros preferentes son resinas fenólicas, por ejemplo, novolac, resoles, fenoles polivinílicos y polímeros sustituidos con carboxi. Ejemplos habituales de estos polímeros se describen en los documentos de Patente DE 4007428, DE 4027301 y DE 4445820. La cantidad de resina fenólica presente en el revestimiento es preferentemente de al menos un 50 % en peso, preferentemente al menos un 80 % en peso con respecto al peso total de todos los componentes presentes en el revestimiento. La resina oleofílica es preferentemente una resina fenólica donde el grupo fenilo o el grupo hidroxi está modificado químicamente con un sustituyente orgánico. Las resinas fenólicas que están modificadas químicamente con un sustituyente orgánico pueden exhibir un aumento de resistencia química frente a los productos químicos de impresión tales como las soluciones de mojado o los líquidos de tratamiento de las planchas tales como los limpiadores de las planchas. Ejemplos de tales resinas fenólicas químicamente modificadas se describen en los documentos de Patente EP 934 822; EP 1 072 432; US 5.641.608; EP 982 123; WO 99/01795; EP 2 102 446, EP 2 102 444; EP 2 102 445; EP 2 102 443; EP 3 102 522; WO04/035310; WO04/035686; WO04/035645; WO04/035687 o EP 1 506 858. Son preferentes las resinas modificadas que se describen en el documento de Patente EP 2 102 446, especialmente las resinas donde el grupo fenilo de dicha resina fenólica está sustituido con un grupo que tiene la estructura -N=N-Q, donde el grupo -N=N- está unido covalentemente a un átomo de carbono del grupo fenilo y donde Q es un grupo aromático.

La resina novolac o la resina resol se puede preparar mediante policondensación de al menos un miembro seleccionado entre hidrocarburos aromáticos tales como fenol, o-cresol, p-cresol, m-cresol, 2,5-xilenol, 3,5-xilenol, resorcinol, pirogalol, bisfenol, bisfenol A, trisfenol, o-etilfenol, p-etilfenol, propilfenol, n-butilfenol, t-butilfenol, 1-naftol y 2-naftol, con al menos un aldehído o cetona seleccionado entre aldehídos tales como formaldehído, glioxal, acetaldehído, propionaldehído, benzaldehído y furfural y cetonas tales como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona, en presencia de un catalizador ácido. En lugar de formaldehído y acetaldehído, se pueden usar paraformaldehído y paraldehído, respectivamente.

El peso molecular promedio en peso, medido mediante cromatografía de permeación en gel usando calibración universal y patrones de poliestireno, de la resina novolac es preferentemente de 500 a 150.000 g/mol, más preferentemente de 1.500 a 50.000 g/mol.

La resina de poli(vinilfenol) también puede ser un polímero de uno o más monómeros que contienen hidroxifenilo tales como hidroxiestirenos o (met)acrilatos de hidroxifenilo. Ejemplos de tales hidroxiestirenos son o-hidroxiestireno, m-hidroxiestireno, p-hidroxiestireno, 2-(o-hidroxifenil)propileno, 2-(m-hidroxifenil)propileno y 2-(p-hidroxifenil)propileno. Tal hidroxiestireno puede tener un sustituyente tal como cloro, bromo, yodo, flúor o un grupo alquilo $C_{1-4}$, en su anillo aromático. Un ejemplo de tal (met)acrilato de hidroxifenilo es metacrilato de 2-hidroxifenilo.

La resina de poli(vinilfenol) se puede preparar habitualmente mediante polimerización de uno o más monómeros que contienen hidroxifenilo en presencia de un iniciador radicalario o de un iniciador de polimerización catiónica. La resina de poli(vinilfenol) también se puede preparar mediante copolimerización de uno o más de estos monómeros que contienen hidroxifenilo con otros compuestos monoméricos tales como monómeros de acrilato, monómeros de metacrilato, monómeros de acrilamida, monómeros de metacrilamida, monómeros de vinilo, monómeros de vinilo aromático o monómeros de dieno.

El peso molecular promedio en peso, medido mediante cromatografía de permeación en gel usando calibración universal y patrones de poliestireno, de la resina de poli(vinilfenol) es preferentemente de 1.000 a 200.000 g/mol, más preferentemente de 1.500 a 50.000 g/mol.

Son ejemplos de resinas fenólicas:

- ALNOVOL™ SPN452, 40 % en peso de una resina novolac en Dowanol™ PM, disponible en el mercado en CLARIANT GmbH.

- ALNOVOL™ SPN400, 44 % en peso de una resina novolac en Dowanol™ PMA, disponible en el mercado en CLARIANT GmbH.

- ALNOVOL™ HPN100, resina novolac disponible en el mercado en CLARIANT GmbH.

- DURITE™ PD443, resina novolac disponible en el mercado en BORDEN CHEM. INC.
- DURITE™ SD423A, resina novolac disponible en el mercado en BORDEN CHEM. INC.
- DURITE™ SD126A, resina novolac disponible en el mercado en BORDEN CHEM. INC.
- BAKELITE™ 6866LB02, resina novolac disponible en el mercado en BAKELITE AG.
- BAKELITE™ 6866LB03, resina novolac disponible en el mercado en BAKELITE AG.
- KR 400/8, resina novolac disponible en el mercado en KOYO CHEMICALS INC.
- HRJ 1085, resina novolac disponible en el mercado en SCHNECTADY INTERNATIONAL INC.
- HRJ 2606, resina novolac fenol disponible en el mercado en SCHNECTADY INTERNATIONAL INC.
- LYNCUR™ CMM, copolímero de 4-hidroxiestireno y metacrilato de metilo disponible en el mercado en SIBER HEGNER.

El revestimiento puede comprender una segunda capa que comprende un polímero o copolímero (es decir, (co)polímero) que comprende al menos una unidad monomérica que comprende al menos un grupo sulfonamida. La capa está localizada entre la capa descrita anteriormente que comprende la resina oleofílica y el soporte hidrofílico. En lo sucesivo en el presente documento, "un (co)polímero que comprende al menos una unidad monomérica que comprende al menos un grupo sulfonamida" también se denomina "un (co)polímero de sulfonamida". El (co)polímero de sulfonamida es preferentemente soluble en bases. El grupo sulfonamida está representado preferentemente por -NR-$SO_2$-, -$SO_2$-NR- o -$SO_2$-NRR' donde R y R' representan cada uno independientemente hidrógeno o un sustituyente orgánico.

El tensioactivo usado en la presente invención puede estar presente en la primera capa, la segunda capa o en otra capa opcional. Más preferentemente, el tensioactivo está presente en la capa que comprende la resina oleofílica.

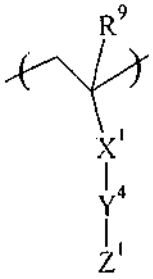
Los (co)polímeros de sulfonamida son preferentemente compuestos de alto peso molecular preparados mediante homopolimerización de unidades monoméricas que contienen al menos un grupo sulfonamida o mediante copolimerización de tales unidades monoméricas y otras unidades monoméricas polimerizables.

Ejemplos de unidades monoméricas que contienen al menos un grupo sulfonamida incluyen unidades monoméricas que contienen además al menos un enlace de insaturado polimerizable tal como un grupo acriloílo, alilo o viniloxi. Ejemplos adecuados se desvelan en los documentos de Patente U.S. 5.141.838, EP 1 545 878; EP 909,657, EP 0 894 622 y EP 1,120,246.

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

Ejemplos adecuados de (co)polímeros de sulfonamida y/o de su método de preparación se desvelan en los documentos de Patente EP-A 933 682, EP-A 982 123, EP-A 1 072 432, WO 99/63407 y EP 1,400,351.

Un ejemplo altamente preferente de un (co)polímero de sulfonamida es un homopolímero o copolímero que comprende una unidad estructural representada por la siguiente fórmula general (IV):




(IV)

donde:

$R^9$ representa hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene hasta 12 átomos de carbono; preferentemente $R^9$ representa hidrógeno o un grupo metilo;

$X^1$ representa un enlace sencillo o un grupo de unión divalente. El grupo de unión divalente puede tener hasta 20 átomos de carbono y puede contener al menos un átomo seleccionado entre C, H, N, O y S. Grupos de unión divalente preferentes son un grupo alquileno lineal que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo lineal, ramificado, o cíclico que tiene de 3 a 18 átomos de carbono, un grupo alquinileno que tiene de 2 a 18 átomos de carbono y un grupo arileno que tiene de 6 a 20 átomos, -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CS-, $-NR^nR^o-$, $-CO-NR^n-$, $-NR^n-CO-$, $-NR^n-CO-O-$, $-O-CO-NR^n-$, $-NR^n-CO-NR^o-$, $-NR^n-CS-NR^o-$, un grupo fenileno, un grupo naftaleno, un grupo antraceno, un grupo heterocíclico, o combinaciones de los mismos, donde $R^n$ y $R^o$ representan cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, heterocíclico, arilo, heteroarilo, aralquilo o heteroaralquilo opcionalmente sustituido. Sustituyentes preferentes de los últimos grupos son un grupo alcoxi que tiene hasta 12 átomos de carbono, un halógeno o un grupo hidroxilo. Preferentemente $X^1$ es un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo butileno, un grupo isopropileno, un grupo ciclohexileno, un grupo fenileno, un grupo tolileno o un grupo bifenileno;

$Y^4$ es un grupo sulfonamida divalente representado por $-NR^p-SO_2-$ o $-SO_2-NR^q-$ donde $R^p$ y $R^q$ representan cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo, alcanoílo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, heterocíclico, arilo, heteroarilo, aralquilo o heteroaralquilo opcionalmente sustituido o un grupo de la fórmula $-C(=N)-NH-R^{10}$ donde $R^{10}$ representa hidrógeno o un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido;

$Z^1$ representa un grupo terminal representado preferentemente por hidrógeno o un grupo alquileno o alquilo lineal, ramificado, o cíclico opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 18 átomos de carbono tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo isobutilo, un grupo t-butilo, un grupo s-butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo octilo, un grupo arileno opcionalmente sustituido o un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; un grupo heteroarileno o heteroarilo opcionalmente sustituido; un grupo alquenileno o alquenilo lineal, ramificado, o cíclico que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, un grupo alquinileno o alquinilo lineal, ramificado, o cíclico que tiene de 2 a 18 átomos de carbono o un grupo alcoxi.

Ejemplos de sustituyentes preferentes presentes opcionalmente en los grupos que representa $Z^1$ son un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene hasta 12 átomos de carbono, un átomo de halógeno o un grupo hidroxilo.

La unidad estructural representada por la fórmula general (IV) tiene preferentemente los siguientes grupos:

$X^1$ representa un grupo alquileno, ciclohexileno, fenileno o tolileno, -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CS-, $-NR^nR^o-$, $-CO-NR^n-$, $-NR^n-CO-$, $-NR^n-CO-O-$, $-O-CO-NR^n-$, $-NR^n-CO-NR^o-$, $-NR^n-CS-NR^o-$, o combinaciones de los mismos, y donde $R^n$ y $R^o$ representan cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, heterocíclico, arilo, heteroarilo, aralquilo o heteroaralquilo opcionalmente sustituido. Sustituyentes preferentes de los últimos grupos son un grupo alcoxi que tiene hasta 12 átomos de carbono, un halógeno o un grupo hidroxilo;

$Y^4$ es un grupo sulfonamida divalente representado por $-NR^p-SO_2-$, $-SO_2-NR^q-$ donde $R^p$ y $R^q$ representan cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo, alcanoílo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, heterocíclico, arilo, heteroarilo, aralquilo o heteroaralquilo opcionalmente sustituido;

$Z^1$ es un grupo terminal representado por hidrógeno, un grupo alquilo tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo isobutilo, un grupo t-butilo, un grupo s-butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo o un grupo octilo, un grupo bencilo, un grupo arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, un grupo naftilo, un grupo antracenilo, un grupo piridilo, un grupo alilo o un grupo vinilo.

Ejemplos preferentes específicos de (co)polímeros de sulfonamida son polímeros que comprenden N-(p-aminosulfonilfenil) (met)acrilamida, N-(m-aminosulfonilfenil) (met)acrilamida y/o N-(o-aminosulfonilfenil) (met)acrilamida. Un (co)polímero de sulfonamida particularmente preferente es un polímero que comprende N-(p-aminosulfonilfenil) metacrilamida donde el grupo sulfonamida comprende un grupo alquilo lineal, ramificado, cíclico o heterocíclico opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido o un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido.

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

El comportamiento en disolución del revestimiento se puede ajustar de forma precisa mediante componentes opcionales de regulación de la solubilidad. Más particularmente, se pueden usar aceleradores de revelado e

inhibidores de revelado. En la realización en la que el revestimiento comprende más de una capa, estos ingredientes se pueden añadir a la primera capa, a la segunda capa y/o a otra capa opcional del revestimiento.

Los aceleradores de revelado son compuestos que actúan como promotores de disolución debido a que son capaces de aumentar el índice de disolución del revestimiento. Por ejemplo, se pueden usar anhídridos de ácidos cíclicos, fenoles o ácidos orgánicos para mejorar la capacidad de revelado acuosa. Ejemplos de anhídridos de ácido cíclicos incluyen anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido 3,6-endoxi-4-tetrahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido maleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido alfa-fenilmaleico, anhídrido succínico, y anhídrido piromelítico, como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos Nº 4.115.128. Ejemplos de los fenoles incluyen bisfenol A, p-nitrofenol, p-etoxifenol, 2,4,4'-trihidroxibenzofenona, 2,3,4-trihidroxibenzofenona, 4-hidroxibenzofenona, 4,4',4"-trihidroxitrifenilmetano, y 4,4',3",4"-tetrahidroxi-3,5,3',5'-tetrametiltrifenil-metano, y similares. Ejemplos de los ácidos orgánicos incluyen ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos, ácidos alquilsulfúricos, ácidos fosfónicos, fosfatos, y ácidos carboxílicos, como se describe, por ejemplo, en los documentos de patente JP-A con números 60-88,942 y 2-96,755. Ejemplos específicos de estos ácidos orgánicos incluyen ácido p-toluenosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico, ácido p-toluenosulfínico, ácido etilsulfúrico, ácido fenilfosfónico, ácido fenilfosfínico, fosfato de fenilo, fosfato de difenilo, ácido benzoico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido p-toluico, ácido 3,4-dimetoxibenzoico, ácido 3,4,5-trimetoxibenzoico, ácido 3,4,5-trimetoxicinámico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido erúcico, ácido láurico, ácido n-undecanoico, y ácido ascórbico. La cantidad del anhídrido de ácido cíclico, fenol, o ácido orgánico contenido en el revestimiento está preferentemente en el intervalo de un 0,05 a un 20 % en peso, con respecto al revestimiento en su conjunto. Los aceleradores de revelado poliméricos tales como resinas fenolica-formaldehído que comprenden al menos un 70 % en moles de meta-cresol como unidad monomérica recurrente también son aceleradores del revelado adecuados.

En una realización preferente, el revestimiento también contiene medios de resistencia al revelador, también denominados inhibidores de revelado, es decir uno o más ingredientes que son capaces de retardar la disolución de las áreas no expuestas durante el procesamiento. El efecto de inhibición de disolución se invierte preferentemente por calentamiento, de modo que la disolución de las áreas expuestas no se retarda sustancialmente y se puede obtener de ese modo un gran diferencial de disolución entre las áreas expuestas y no expuestas. Los compuestos que se describen, por ejemplo, en los documentos de Patente EP-A 823 327 y WO97/3989 se cree que actúan como inhibidores de disolución debido a la interacción, por ejemplo mediante la formación de puentes de hidrógeno, con la resina o resinas solubles en bases del revestimiento. Inhibidores de este tipo comprenden habitualmente al menos un grupo formador de puentes de hidrógeno tal como átomos de nitrógeno, grupos onio, grupos carbonilo (-CO-), sulfinilo (-SO-) o sulfonilo (-$SO_2$-) y un resto hidrofóbico voluminoso tal como uno o más anillos aromáticos. Algunos de los compuestos mencionados anteriormente, por ejemplo colorantes infrarrojos tales como cianinas y colorantes de contraste tales como colorantes de triaril-metano cuaternarizados también pueden actuar como inhibidores de disolución.

Otros inhibidores adecuados mejoran la resistencia al revelador debido a que retardan la penetración del revelador alcalino acuoso en el revestimiento. Tales compuestos pueden estar presentes en la primera capa y/o, si estuviera presente, en la segunda capa como se describe, por ejemplo, en el documento de patente EP-A 950 518, y/o en una capa de barrera de revelado en la parte superior de dicha capa, como se describe, por ejemplo, en los documentos de Patente EP-A 864 420, EP-A 950 517, WO 99/21725 y WO 01/45958. En la última realización, la solubilidad de la capa de barrera en el revelador y la capacidad de penetración del revelador en la capa de barrera se puede aumentar mediante exposición al calor o a la luz infrarroja.

Ejemplos preferentes de inhibidores que retardan la penetración del revelador alcalino acuoso en el revestimiento incluyen los siguientes:

(a) Un material polimérico que es insoluble en o impenetrable por el revelador, por ejemplo un polímero o copolímero hidrofóbico o repelente al agua tal como polímeros acrílicos, poliestireno, copolímeros de estireno-acrilico, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretanos, nitrocelulósicos y resinas epoxi; o polímeros que comprenden unidades de siloxano (siliconas) y/o perfluoroalquilo.

(b) Compuestos difuncionales tales como tensioactivos que comprenden un grupo polar y un grupo hidrofóbico tal como un grupo hidrocarburo de cadena larga, un poli u oligosiloxano y/o un grupo hidrocarburo perfluorado. Un ejemplo habitual es Megafac F-177, un tensioactivo perfluorado disponible en Dainippon Ink & Chemicals, Inc. Una cantidad adecuada de tales componentes está entre 10 y 100 mg/m$^2$, más preferentemente entre 50 y 90 mg/m$^2$.

(c) Copolímeros en bloque difuncionales que comprenden un bloque polar tal como un poli u oligo(óxido de alquileno) y un bloque hidrofóbico tal como un grupo hidrocarburo de cadena larga, un poli u oligosiloxano y/o un grupo hidrocarburo perfluorado. Una cantidad adecuada de tales compuestos está entre 0,5 y 25 mg/m$^2$, preferentemente entre 0,5 y 15 mg/m$^2$ y lo más preferentemente entre 0,5 y 10 mg/m$^2$. Un copolímero adecuado comprende aproximadamente de 15 a 25 unidades de siloxano y de 50 a 70 grupos óxido de alquileno. Ejemplos preferentes incluyen copolímeros que comprenden fenilmetilsiloxano y/o dimetilsiloxano así como óxido de etileno y/o óxido de propileno, tales como Tego Glide 410, Tego Wet 265, Tego Protect 5001 o Silikophen P50/X, todos ellos disponibles en el mercado en Tego Chemie, Essen, Alemania. Dicho poli u oligosiloxano puede ser un polímero o copolímero lineal, cíclico o de reticulación compleja. El término compuesto de polisiloxano incluirá

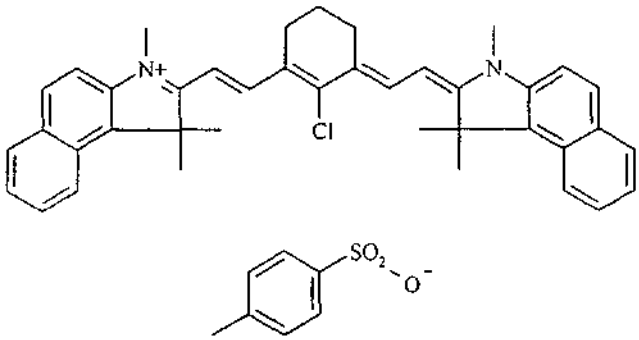
cualquier compuesto que contenga más de un grupo siloxano -Si(R,R')-O-, donde R y R' son grupos alquilo o arilo opcionalmente sustituidos. Siloxanos preferentes son fenilalquilsiloxanos y dialquilsiloxanos. El número de grupos siloxano en el polímero u oligómero es de al menos 2, preferentemente al menos 10, más preferentemente al menos 20. Puede ser menos de 100, preferentemente menos de 60.

Se cree que durante el revestimiento y el secado, el inhibidor de los tipos (b) y (c) mencionados anteriormente tiende a posicionarse, debido a su estructura difuncional, en la interfase entre el revestimiento y el aire, y forma de ese modo una capa superior de separación incluso cuando se aplica como ingrediente de la solución de revestimiento de la primera capa y/o de la segunda capa opcional. Simultáneamente, los tensioactivos también actúan como agentes de difusión que mejoran la calidad del revestimiento. La capa superior de separación formada de ese modo parece ser capaz de actuar como la capa de barrera mencionada anteriormente que retarda la penetración del revelador en el revestimiento.

De forma alternativa, el inhibidor de los tipos (a) a (c) se puede aplicar en una solución separada, revestida sobre la parte superior de la primera capa, la segunda capa opcional y/o otras capas del revestimiento. En esa realización, puede ser ventajoso usar un disolvente en la solución separada que no sea capaz de disolver los ingredientes presentes en las otras capas de modo que se obtenga una fase repelente al agua o hidrofóbica altamente concentrada en la parte superior del revestimiento que sea capaz de actuar como la capa de barrera de revelado mencionada anteriormente.

Además, la primera capa o la segunda capa opcional y/o las otras capas pueden comprender polímeros que mejoren además la longitud de tirada y/o la resistencia química de la plancha. Ejemplos de los mismos son polímeros que comprenden grupos laterales imido (-CO-NR-CO-), donde R es hidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido, tal como los polímeros que se describen en los documentos de Patente EP-A 894 622, EP-A 901 902, EP-A 933 682 y WO 99/63407.

El revestimiento del precursor de plancha de impresión sensible al calor también contienen preferentemente un colorante o pigmento absorbente de luz infrarroja que, en la realización en la que el revestimiento comprende más de una capa, puede estar presente en la primera capa, y/o en la segunda capa, y/o en otra capa opcional. Colorantes absorbentes de IR preferentes son colorantes de cianina, colorantes de merocianina, colorantes de indoanilina, colorantes de oxonol, colorantes de pirilio y colorantes de escuarilio. Ejemplos de colorantes IR adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos de Patente EP-As 823327, 978376, 1029667, 1053868, 1093934; WO 97/39894 y 00/29214. Un compuesto preferente es el siguiente colorante de cianina:




IR-1

La concentración del colorante IR en el revestimiento está preferentemente entre un 0,25 y un 15,0 % en peso, más preferentemente entre un 0,5 y un 10,0 % en peso, lo más preferentemente entre un 1,0 y un 7,5 % en peso con respecto al revestimiento en su conjunto.

El revestimiento puede comprender además uno o más colorantes tales como colorantes o pigmentos que estimulan un color visible en el revestimiento y que permanecen en el revestimiento en las áreas de imagen que no se retiran durante la etapa de procesamiento. De ese modo se forma una imagen visible y se hace posible la inspección de la imagen litográfica sobre la plancha de impresión revelada. Tales colorantes se denominan a menudo colorantes de contraste o colorantes indicadores. Preferentemente, el colorante tiene un color azul y un máximo de absorción en el intervalo de longitud de onda entre 600 nm y 750 nm. Ejemplos habituales de tales colorantes de contraste son los colorantes de tri o diarilmetano sustituidos con amino, por ejemplo violeta cristal, violeta de metilo, azul puro victoria, flexoblau 630, basonilblau 640, auramina y verde malaquita. También son colorantes de contraste adecuados los colorantes que se discuten en profundidad en el documento de Patente EP 400 706. También se pueden usar como

colorantes los colorantes que, combinados con aditivos específicos, colorean solo ligeramente revestimiento pero se vuelven intensamente coloreados después de la exposición, como se describe, por ejemplo, en el documento de Patente WO2006/005688.

Para proteger la superficie del revestimiento de los precursores de plancha de impresión sensibles al calor y/o la luz, en particular del daño mecánico, también se puede aplicar opcionalmente una capa protectora. La capa protectora comprende generalmente al menos un aglutinante soluble en agua, tal como alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, gelatina, carbohidratos o hidroxietil celulosa, y se pueden producir de cualquier forma conocida tal como a partir de una solución o dispersión acuosa que puede contener, si fuera necesario, pequeñas cantidades -es decir, menos de un 5 % en peso basado en el peso total de los disolventes de revestimiento de la capa protectora- de disolventes orgánicos. El espesor de la capa protectora puede ser adecuadamente cualquier cantidad, ventajosamente de hasta 5,0 μm, preferentemente de 0,1 a 3,0 μm, de forma particularmente preferente de 0,15 a 1,0 μm.

Opcionalmente, el revestimiento puede contener además ingredientes adicionales tales como tensioactivos adicionales, partículas de dióxido de silicio o titanio o partículas de polímeros tales como agentes antideslizantes y espaciadores.

Se puede usar cualquier método de revestimiento para la aplicación de dos o más soluciones de revestimiento a la superficie hidrofílica del soporte. El revestimiento multicapa se puede aplicar mediante revestimiento/secado de cada capa consecutivamente o mediante el revestimiento simultáneo de varias soluciones de revestimiento a la vez. En la etapa de secado, se retiran los disolventes volátiles del revestimiento hasta que el revestimiento se autosoporta y queda seco al tacto. Sin embargo, no es necesario (e incluso puede no ser posible) retirar todo disolvente en la etapa de secado. De hecho, se puede contemplar el contenido residual de disolvente como una composición adicional variable por medio de la cual se puede optimizar la composición. El secado se lleva a cabo típicamente por soplado de aire caliente sobre el revestimiento, habitualmente a una temperatura de al menos 70 °C, adecuadamente de 80-150 °C y especialmente de 90-140 °C. También se pueden usar lámparas infrarrojas. El tiempo de secado puede ser habitualmente de 15-600 segundos.

Entre el revestimiento y el secado, o después de la etapa de secado, un tratamiento térmico y posterior enfriado puede proporcionar beneficios adicionales, como se describe en los documentos de Patente WO99/21715, EP-A 1074386, EP-A 1074889, WO00/29214, y WO/04030923, WO/04030924, WO/04030925.

El soporte del precursor de plancha de impresión litográfica puede ser un material de tipo lámina tal como una plancha o puede ser un elemento cilíndrico tal como una funda que se puede deslizar alrededor de un cilindro impresor de una prensa de impresión.

El soporte litográfico es un soporte de aluminio granulado y anodizado. El soporte de aluminio tiene habitualmente un espesor de aproximadamente 0,1-0,6 mm. Sin embargo, este espesor se puede cambiar apropiadamente dependiendo del tamaño de la plancha de impresión usada y/o del tamaño de las grabadoras de plancha sobre las que se exponen los precursores de plancha de impresión. El aluminio se granula preferentemente mediante granulado electroquímico, y se anodiza por medio de técnicas de anodizado que emplean ácido fosfórico o una mezcla de ácido sulfúrico/ácido fosfórico. Los métodos tanto de granulado como de anodizado del aluminio son muy bien conocidos en la técnica.

Mediante el granulado (o aumento de rugosidad) del soporte de aluminio, se mejoran tanto la adhesión de la imagen de impresión como las características de humectación de las áreas de no imagen. Variando el tipo y/o la concentración del electrolito y la tensión aplicada en la etapa de granulado, se pueden obtener diferentes tipos de grano. La rugosidad superficial se expresa a menudo como la rugosidad media aritmética a partir de línea central Ra (ISO 4287/1 o DIN 4762) y puede variar entre 0,05 y 1,5 μm. El sustrato de aluminio de la presente invención tiene preferentemente un valor de Ra inferior a 0,45 μm, más preferentemente inferior a 0,40 μm y lo más preferentemente inferior a 0,30 μm. El límite inferior del valor de Ra es preferentemente de aproximadamente 0,1 μm. Más detalles concernientes a los valores de Ra preferentes de la superficie del soporte de aluminio granulado y anodizado se describen en el documento de Patente EP 1 356 926.

Mediante el anodizado del soporte de aluminio, se mejoran su resistencia a la abrasión y naturaleza hidrofílica. La microestructura así como el espesor de la capa de $Al_2O_3$ se determinan mediante la etapa de anodizado; el peso anódico (g/m$^2$ de $Al_2O_3$ formado en la superficie de aluminio) varía entre 1 y 4 g/m$^2$, preferentemente entre 1 y 3,5 g/m$^2$. El peso anódico es preferentemente ≥ 3 g/m$^2$, más preferentemente ≥ 3,5 g/m$^2$.

El soporte de aluminio granulado y anodizado se puede someter a un tratamiento denominado post-anódico para mejorar las propiedades hidrofílicas de superficie. Por ejemplo, el soporte de aluminio se puede “silicatizar” por tratamiento de la superficie con una solución de silicato sódico a temperatura elevada, por ejemplo 95 °C. De forma alternativa, se puede aplicar un tratamiento de fosfato que implica el tratamiento de la superficie del óxido de aluminio con una solución de fosfato que puede contener además un fluoruro inorgánico. Además, la superficie del

óxido de aluminio se pueda aclarar con una solución de ácido cítrico o citrato. Este tratamiento se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o se puede llevar a cabo a una temperatura ligeramente elevada de aproximadamente 30 a 50 °C. Un tratamiento interesante adicional implica el aclarado de la superficie del óxido de aluminio con una solución de bicarbonato. Además, la superficie del óxido de aluminio se puede tratar con ácido polivinilfosfónico, ácido polivinilmetilfosfónico, ésteres de ácido fosfórico de alcohol polivinílico, ácido polivinilsulfónico, ácido polivinilbencenosulfónico, 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 se puede llevar a cabo con una solución de ácido poliacrílico o 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 en Ciba Speciality Chemicals.

El soporte también puede ser un soporte flexible, que se puede proporcionar con una capa hidrofílica, denominada "capa base" en lo sucesivo en el presente documento. El soporte flexible es, por ejemplo, papel, película plástica o aluminio. Ejemplos preferentes de película plástica son película de tereftalato de polietileno, película de naftalato de polietileno, película de acetato de celulosa, película de poliestireno, película de policarbonato, etc. El soporte de película plástica puede ser opaco o transparente.

La capa base es preferentemente una capa hidrofílica reticulada obtenida a partir de un aglutinante hidrofílico reticulado con un agente de endurecimiento tal como formaldehído, glioxal, poliisocianato o un ortosilicato de tetraalquilo hidrolizado. El último es particularmente preferente. El espesor de la capa base hidrofílica puede variar en el intervalo de 0,2 a 25 μm y es preferentemente de 1 a 10 μm. Se pueden encontrar más detalles de realizaciones preferentes de la capa base en, por ejemplo, el documento de Patente EP-A 1 025 992.

El precursor de plancha sensible al calor se puede exponer por imágenes directamente con calor, por ejemplo por medio de un cabezal térmico, o indirectamente mediante luz infrarroja, preferentemente luz de infrarrojo cercano. La luz infrarroja se convierte preferentemente en calor mediante un compuesto absorbente de luz IR como se ha discutido anteriormente. Preferentemente, el precursor de plancha de impresión litográfica sensible al calor no es sensible a la luz visible, es decir no se induce ningún efecto sustancial sobre el índice de disolución del revestimiento en el revelador por exposición a la luz visible. Más preferentemente, el revestimiento no es sensible a la luz de día ambiente.

El precursor de plancha de impresión se puede exponer a la luz infrarroja por medio de, por ejemplo, unos LED o un láser. Más preferentemente, la luz usada para la exposición es un láser que emite luz en el infrarrojo cercano que tiene una longitud de onda en el intervalo de aproximadamente 750 a aproximadamente 1.500 nm, más preferentemente de 750 a 1.100 nm, tal 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 pixel del haz láser, que está determinado por el diámetro de punto (el valor típico de las grabadoras modernas se encuentra en $1/e^2$ de la intensidad máxima: 5-25 μm), la velocidad de barrido y la resolución del aparato de exposición (es decir, el número de píxeles direccionables por unidad de distancia lineal, expresado a menudo en puntos por pulgada o dpi; valor habitual: 1.000-4.000 dpi).

Se usan habitualmente dos tipos de aparatos de exposición láser: grabadoras de tambor interno (ITD) y grabadoras de tambor externo (XTD). Las grabadoras ITD para planchas térmicas se caracterizan habitualmente por una velocidad de barrido muy elevada de hasta 500 m/s y pueden requerir una potencia de láser de varios vatios. Las grabadoras XTD para planchas térmicas que tienen una potencia de láser habitual de aproximadamente 200 mW a aproximadamente 1 W operan a una velocidad de barrido inferior, por ejemplo de 0,1 a 10 m/s. Una grabadora XTD equipada con uno o más diodos láser que emiten en el intervalo de longitud de onda entre 750 y 850 nm es una realización especialmente preferente del método de la presente invención.

Se pueden usar las grabadoras conocidas como aparatos de exposición fuera de prensa, lo que ofrece la ventaja de reducir el tiempo de inactividad de la prensa. Las configuraciones de las grabadoras XTD también se pueden usar para exposición en prensa, ofreciendo la ventaja de un registro inmediato en una prensa multicolor. Se describen más detalles técnicos de aparatos de exposición en prensa, por ejemplo, en los documentos de Patente US 5.174.205 y US 5.163.368.

Después de la exposición, el precursor se revela preferentemente por medio de la inmersión del precursor en una solución de revelado; esto se puede combinar con un frotado mecánico, por ejemplo usando un cepillo giratorio. Durante el revelado, las áreas de no imagen del revestimiento se retiran preferentemente con una solución reveladora alcalina acuosa. La solución reveladora tiene preferentemente un pH superior a 10, más preferentemente superior a 12. Durante la etapa de revelado, también se retira preferentemente cualquier capa soluble en agua presente. La etapa de revelado se lleva a cabo preferentemente en un intervalo de temperatura entre 20 y 40 °C en unidades automatizadas de procesamiento como es habitual en la técnica.

Se pueden encontrar más detalles concernientes a la etapa de revelado, por ejemplo, en los documentos de Patente EP 1614538, EP 1614539, EP 1614540 y WO/2004071767.

La solución de revelado contiene preferentemente un tampón tal como, por ejemplo, un tampón basado en silicato o un tampón fosfato. La concentración del tampón en el revelador varía preferentemente de un 3 a un 14 % en peso. Son ventajosos los reveladores basados en silicato que tienen una relación de dióxido de silicio con respecto al óxido de metal alcalino de al menos 1, debido a que aseguran que la capa de alúmina del sustrato (si estuviera presente) no se dañe. Óxidos de metal alcalino preferentes incluyen $Na_2O$ y $K_2O$, y las mezclas de los mismos. Una solución reveladora basada en silicato particularmente preferente es una solución reveladora que comprende metasilicato de sodio o potasio, es decir, un silicato en el que la proporción de dióxido de silicio con respecto al óxido de metal alcalino es 1.

La solución de revelado puede contener opcionalmente componentes adicionales que se conocen la técnica: otras sustancias tampón, agentes quelantes, tensioactivos, complejos, sales inorgánicas, agentes alcalinos inorgánicos, agentes alcalinos orgánicos, agentes antiespumantes, disolventes orgánicos en pequeñas cantidades, es decir, preferentemente en menos de un 10 % en peso y más preferentemente en menos de un 5 % en peso, azúcares no reductores, glicósidos, colorantes y/o agentes hidrotrópicos. Estos componentes se pueden usar solos o en combinación.

Para asegurar un procesamiento estable con la solución reveladora durante un tiempo prolongado, es de particular importancia controlar la concentración de los ingredientes en el revelador. Por lo tanto, a menudo se añade una solución regeneradora a la solución de revelado, también denominada regenerador en lo sucesivo en el presente documento. Se puede añadir a la solución de revelado más de una solución regeneradora que contenga diferentes ingredientes y/o diferentes cantidades de ingredientes. Se pueden usar adecuadamente soluciones de silicatos de metales alcalinos que tengan contenidos de metal alcalino de 0,6 a 2,0 mol/l. Estas soluciones pueden tener la misma relación sílice/óxido de metal alcalino que el revelador (sin embargo, generalmente es inferior) y asimismo contener opcionalmente aditivos adicionales. Es ventajoso que el (co)polímero de la presente invención esté presente en el regenerador o regeneradores; preferentemente en una concentración de al menos 0,5 g/l, más preferentemente en una concentración que varía entre 1 y 50 g/l, lo más preferentemente entre 2 y 30 g/l.

La solución regeneradora tiene preferentemente un valor de pH de al menos 10, más preferentemente de al menos 11, lo más preferentemente de al menos 12.

La etapa de revelado puede estar seguida de una etapa de aclarado, una etapa de engomado, una etapa de secado y/o una etapa de post-horneado.

Las planchas de impresión sensibles al calor se pueden usar para la impresión convencional denominada impresión *offset* en húmedo, en la que se aplican tinta y un líquido humectante acuoso a la plancha. Otro método de impresión adecuado usa la denominada tinta de fluido único sin líquido humectante. Se han descrito tintas de fluido único adecuadas en los documentos de Patente US 4.045.232; US 4.981.517 y US 6.140.392. En la realización más preferente, la tinta de fluido único comprende una fase de tinta, también denominada fase hidrofóbica u oleofílica, y una fase de poliol, como se describe en el documento de Patente WO 00/32705.

El precursor de plancha de impresión de la presente invención también se puede usar para tratamiento termorresistente, por ejemplo en una aplicación de PCB (tarjeta de circuito impreso) como se describe en el documento de Patente US 2003/0003406 A1.

**Ejemplos**

1. Preparación del soporte litográfico.

Se desengrasó una lámina de aluminio de 0,30 mm de espesor por inmersión de la lámina en una solución acuosa que contenía 34 g/l de hidróxido sódico a 70 °C durante 6 segundos y se aclaró con agua desmineralizada durante 3,6 segundos. A continuación la lámina se granuló electroquímicamente durante 8 segundos usando una corriente alterna en una solución acuosa que contenía 15 g/l de HCl, 15 g/l de iones $SO_4^{2-}$ y 5 g/l de $Al^{3+}$ a una temperatura de 37 °C y una densidad de corriente de 100 A/dm$^2$. A continuación se decapó la lámina de aluminio mediante el grabado con una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a 80 °C durante 5 segundos y se aclaró con agua desmineralizada durante 4 segundos. La lámina se sometió posteriormente a oxidación anódica durante 10 segundos en una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 57 °C y una densidad de corriente de 25 A/dm$^2$, a continuación se lavó con agua desmineralizada durante 7 segundos y se trató posteriormente durante 4 segundos con una solución que contenía 2,2 g/l de ácido polivinilfosfónico a 70 °C, se aclaró con agua desmineralizada durante 3,5 segundos y se secó a 120 °C durante 7 segundos.

El soporte obtenido de ese modo se caracterizó por una rugosidad superficial Ra de 0,35-0,40 μm (medida con un interferómetro NT1100) y un peso anódico de 3,0 g/m$^2$.

2. Precursores de plancha de impresión PPP-1 a PPP-16.

2.1. Primera capa.

Se revistió una primera capa sobre un sustrato de aluminio (descrito anteriormente) con una solución de primer revestimiento con la composición que se define en la Tabla 1 con un espesor de revestimiento húmedo de 20 μm.

Tabla 1: Composición de la solución de primer revestimiento.

| Composición de la solución de primer revestimiento | g |
|---|---|
| Dowanol PM (1) | 270,98 |
| THF (2) | 576,55 |
| Aglutinante-01 (25 % en peso) (3) | 53,75 |
| Violeta cristal (1 % en peso) (4) | 58,24 |
| Tegoglide 410 (1 % en peso) (5) | 5,82 |
| (1) Propilenglicol-monometiléter (1-metoxi-2-propanol) disponible en el mercado en Dow Chemical Company;<br>(2) THF es tetrahidrofurano;<br>(3) Aglutinante-01: véase la preparación 2.2;<br>(4) Solución al 1 % en peso de Violeta cristal en Dowanol PM, Violeta cristal está disponible en el mercado en Ciba-Geigy GmbH;<br>(5) Solución al 1 % en peso de Tegoglide 410 en Dowanol PM; Tegoglide 410 es un copolímero de polisiloxano y poli(óxido de alquileno), disponible en el mercado en Tego Chemie Service GmbH. | |

El peso total en seco del revestimiento suma 0,671 g/m$^2$. El peso en seco de los ingredientes en el primer revestimiento se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2: Peso en seco del primer revestimiento.

| Peso en seco del primer revestimiento * | mg/m$^2$ |
|---|---|
| Aglutinante-01 | 660 |
| Violeta cristal | 10 |
| Tegoglide 410 | 1 |
| * ingredientes que se definen en la Tabla 1. | |

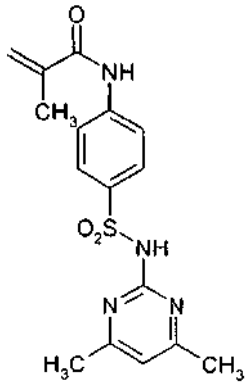
2.2. Preparación del Aglutinante-01.

En un reactor de 250 ml, se añadieron 162 mmol de Monómero-01 (véase la estructura más adelante), 21,3 g (132 mmol) de bencil acrilamida, 0,43 g (6 mmol) de ácido acrílico y 103 g de gamma-butirolactona y la mezcla se calentó a 140 °C, mientras se agitaba a 200 rpm. Se pasó a través del reactor un flujo constante de nitrógeno. Después de la disolución de todos los componentes, el reactor se enfrió a 100 °C. Se añadieron 0,35 ml de Trigonox™ DC50, disponible en el mercado en AKZO NOBEL, seguido de la adición de 1,39 ml de Trigonox™ 141, disponible en el mercado en AKZO NOBEL, en 3,43 ml de butirolactona. Se inició la polimerización y el reactor se calentó a 140 °C durante 2 horas mientras se dosificaban 1,75 ml de Trigonox™ DC50. La mezcla se agitó a 400 rpm y se dejó continuar la polimerización durante 2 horas a 140 °C. La mezcla de reacción se enfrió a 120 °C y la velocidad del agitador se aumentó a 500 rpm. Se añadieron 85,7 ml de 1-metoxi-2-propanol y la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente.
Se analizó el Aglutinante-01 por espectroscopía de RMN $^1$H y cromatografía por exclusión de tamaño, usando dimetil acetamida/LiCl al 0,21 % como eluyente en una columna mixta 3x y con respecto a patrones de poliestireno.

| | $M_n$ | $M_w$ | PD |
|---|---|---|---|
| Aglutinante-01 | 23.500 | 67.000 | 2,84 |

La mezcla de reacción se enfrió a 40 °C y se recogió la solución de polímero al 25 % en peso resultante en un tambor.

Monómero-01:




2.3. Segunda capa.

Se revistió sobre la primera capa una solución de segundo revestimiento con la composición que se define en la Tabla 3 (soluciones de revestimiento 1 a 16) con un espesor de revestimiento húmedo de 16 μm dando como resultado los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-16.

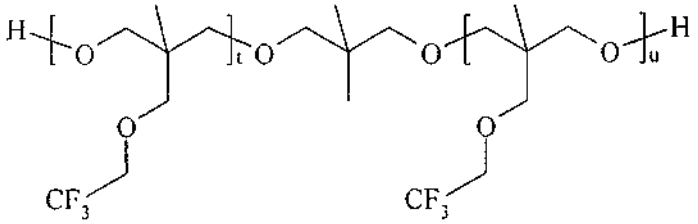
Tabla 3: composición de las soluciones de segundo revestimiento.

| Composición de la solución de segundo revestimiento | 1 ref. | 2 comp. | 3 comp. | 4 comp. | 5 comp. | 6 comp. | 7 comp. | 8 comp. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | g | g | g | g | g | g | g | g |
| Dowanol PM | 306,76 | 306,76 | 306,76 | 306,76 | 306,76 | 306,76 | 306,76 | 306,76 |
| MEK | 473,35 | 473,35 | 473,35 | 473,35 | 473,35 | 473,35 | 473,35 | 473,35 |
| Alnovol SPN4 02 (1) | 106,33 | 106,33 | 106,33 | 106,33 | 106,33 | 106,33 | 106,33 | 106,33 |
| TMCA (2) | 40,12 | 40,12 | 40,12 | 40,12 | 40,12 | 40,12 | 40,12 | 40,12 |
| Adagio (3) | 1,79 | 1,79 | 1,79 | 1,79 | 1,79 | 1, 79 | 1,79 | 1,79 |
| Violeta cristal (4) | 71,65 | 71,65 | 71,65 | 71,65 | 71,65 | 71,65 | 71,65 | 71,65 |
| Tegoglide 410 (5) | - | 35,85 | - | - | - | - | - | - |
| PolyFox PF-636 (6) | - | - | 35,85 | 71,65 | - | - | - | - |
| PolyFox PF-6520 (7) | - | - | - | - | 35,85 | 71,65 | - | - |
| PolyFox-PF656 (8) | - | - | - | - | - | - | 35,85 | 71,65 |
| PolyFox-PF6320 (9) | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PolyFox-PF159N (10) | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PolyFox-PF652 (11) | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PolyFox-PF651 (12) | - | - | - | - | - | - | - | - |

Tabla 3, continuación: composición de las soluciones de segundo revestimiento.

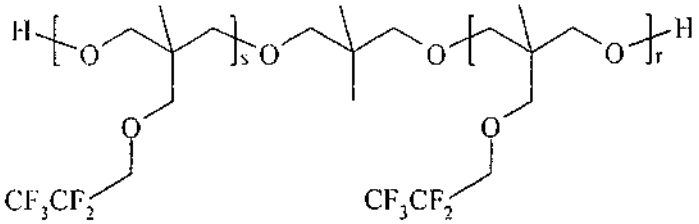
| Composición de la solución de segundo revestimiento | 9 comp. | 10 comp. | 11 comp. | 12 comp. | 13 inv. | 14 inv. | 15 inv. | 16 inv. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | g | g | g | g | g | g | g | g |
| Dowanol PM | 306,76 | 306,76 | 306,76 | 306,76 | 306,76 | 306,76 | 306,76 | 306,76 |
| MEK | 473 .35 | 473,35 | 473,35 | 473,35 | 473,35 | 473,35 | 473,35 | 473,35 |
| Alnovol SPN4 02 (1) | 106,33 | 106,33 | 106,33 | 106,33 | 106,33 | 106,33 | 106,33 | 106,33 |
| TMCA (2) | 40,12 | 40,12 | 40,12 | 40,12 | 40,12 | 40,12 | 40,12 | 40,12 |
| Adagio (3) | 1,79 | 1,79 | 1,79 | 1,79 | 1,79 | 1,79 | 1,79 | 1,79 |
| Violeta cristal (4) | 71,65 | 71,65 | 71,65 | 71,65 | 71,65 | 71,65 | 71,65 | 71,65 |
| Tegoglide 410 (5) | | | - | - | - | - | - | - |
| PolyFox PF-63 6 (6) | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PolyFox PF-6520 (7) | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PolyFox-PF656 (8) | - | - | - | - | - | - | - | - |
| PolyFox-PF632 0 (9) | 35,85 | 71,56 | - | - | - | - | - | - |
| PolyFox-PF159N (10) | _ | - | 35,85 | 71,65 | - | - | - | - |
| PolyFox-PF652 (11) | - | - | - | - | 35,85 | 71,85 | - | - |
| PolyFox-PF651 (12) | - | - | - | - | - | - | 35,85 | 71,85 |

1) Alnovol SPN402 es una solución al 44,3 % en peso de resina novolac en Dowanol PM disponible en el mercado en Clariant GmbH.
2) Solución al 10 % en peso de TMCA (ácido 3,4,5-trimetoxi cinámico) en Dowanol PM.
3) Adagio es un colorante de cianina adsorbente de IR, disponible en el mercado en FEW CHEMICALS, con la estructura química IR-1 (véase anteriormente).
4) Solución al 1 % en peso de Violeta cristal en Dowanol PM, disponible en el mercado en Ciba-Geigy GmbH.
5) Solución al 1 % en peso de Tegoglide 410 en Dowanol PM., copolímero de polisiloxano y poli(óxido de alquileno), disponible en el mercado en TEGO Chemie Service GmbH.
6) Solución al 1 % en peso de PolyFox PF-636 en Dowanol PM, disponible en el mercado en Omnova Solutions Inc. y que contiene la siguiente estructura química:



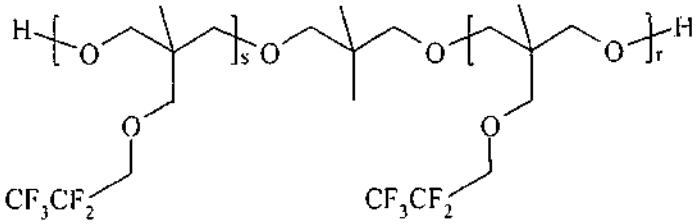
con un grado de polimerización promedio en número t+u igual a aproximadamente 6.

7) Solución al % en peso de PolyFox PF-6520 en Dowanol PM, disponible en el mercado en Omnova Solutions Inc. y que contiene la siguiente estructura química:



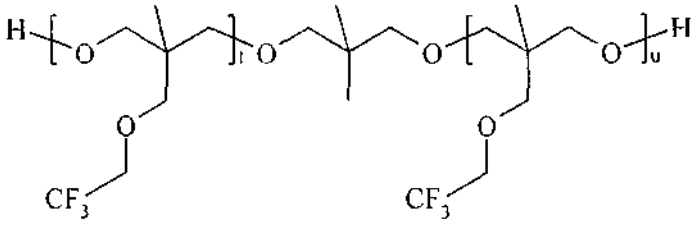
con un grado de polimerización promedio en número s+r igual a aproximadamente 20.

8) Solución al 1 % en peso de PolyFox PF-656 en Dowanol PM, disponible en el mercado en Omnova Solutions Inc. y que contiene la siguiente estructura química:



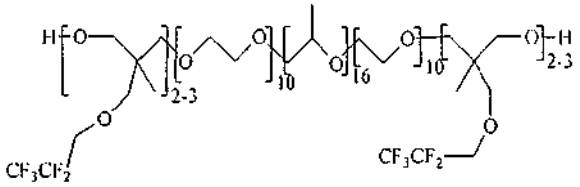
con un grado de polimerización promedio en número s+r igual a aproximadamente 6.

9) Solución al 1 % en peso de PolyFox PF-6320 en Dowanol PM, disponible en el mercado en Omnova Solutions Inc. y que contiene la siguiente estructura química:

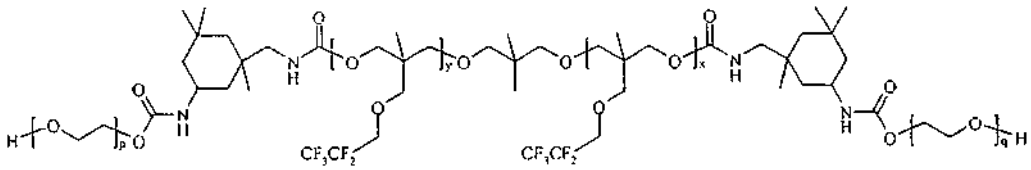


con un grado de polimerización promedio en número t+u igual a aproximadamente 20.

10) Solución al 1 % en peso de PolyFox PF-159N en Dowanol PM, disponible en el mercado en Omnova Solutions Inc. y que contiene la siguiente estructura química:

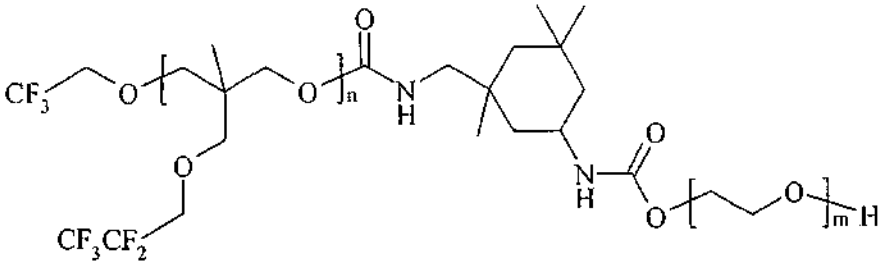


11) Solución al 1 % en peso de PolyFox PF-652 en Dowanol PM, disponible en el mercado en Omnova Solutions Inc. como una solución al 50 % en isopropanol, PolyFox PF-652 que contiene la siguiente estructura química:



con un grado de polimerización promedio en número x+y igual a aproximadamente 10 y un grado de polimerización promedio en número p+q igual a aproximadamente 17,8.

12) Solución al 1 % en peso de PolyFox PF-651 en Dowanol PM, disponible en el mercado en Omnova Solutions Inc. como una solución al 50 % en isopropanol que contiene la siguiente estructura química:



con un grado de polimerización promedio en número n igual a aproximadamente 10 y con un grado de polimerización promedio en número m igual a aproximadamente 8,9.

El peso total en seco de revestimiento de los segundos revestimientos y sus respectivos ingredientes se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Peso en seco de revestimiento del segundo revestimiento.

| Peso en seco del segundo revestimiento * | $mg/m^2$ |
|---|---|
| Alnovol SPN402 | 653,0 |
| TMCA | 56,0 |
| Adagio | 25,0 |
| Violeta cristal | 10,0 |
| Tensioactivo perfluoro | 5,0 o 10,0 |
| Total: | 749 o 754 |
| * el peso en seco de revestimiento del segundo revestimiento de PPP-01 sumó solamente 744 $mg/m^2$; los ingredientes del revestimiento se definen en la Tabla 3. | |

3. Exposición de los precursores de plancha de impresión 1 a 16.

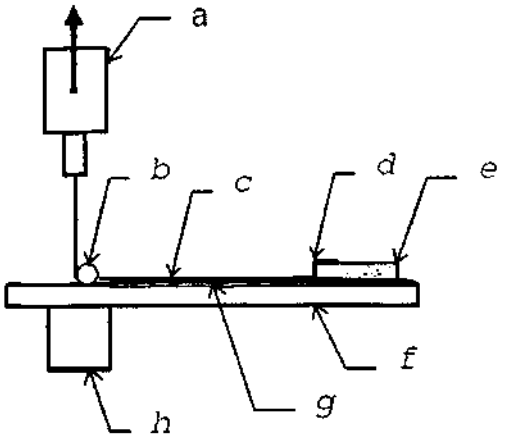
Se formó la imagen en los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-16 en un equipo Creo TrendSetter con un cabezal de formación de imagen de 40 W (disponible en el mercado en Kodak) a 140 rpm y 2.400 dpi y a continuación se reveló en un procesador Agfa Autolith TP105 (disponible en el mercado en Agfa Graphics NV) con revelador Agfa Energy Elite (disponible en el mercado en Agfa Graphics NV) en la sección reveladora (temperatura 23 °C, tiempo de residencia 25 s) y agua corriente (temperatura ambiente) en la sección de acabado.

4. Evaluación de los precursores de plancha de impresión 1 a 16.

4.1. Evaluación del coeficiente de rozamiento.

Se midió el coeficiente de rozamiento estático de la superficie de los precursores. Se requiere un valor de al menos 0,45 para evitar que las placas se muevan unas sobre otras durante el transporte, dando lugar a defectos de "rozadura".

El coeficiente de rozamiento estático se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1894. Se usó el siguiente montaje experimental:




donde
a: medidor que mide la fuerza de rozamiento entre d y g;
b: polea;
c: hilo de nailon;
d: parte de un papel de separación entre piezas habitual (Pleiderer Pergo-Tec 37 g/m$^2$);
e: bloque de acero inoxidable;
f: soporte;
g: precursor de plancha de impresión con la capa fotosensible hacía arriba.

El coeficiente de rozamiento estático se define como la fuerza máxima (N) necesaria para mover el bloque de acero inoxidable e, dividido entre el peso del bloque de acero inoxidable.

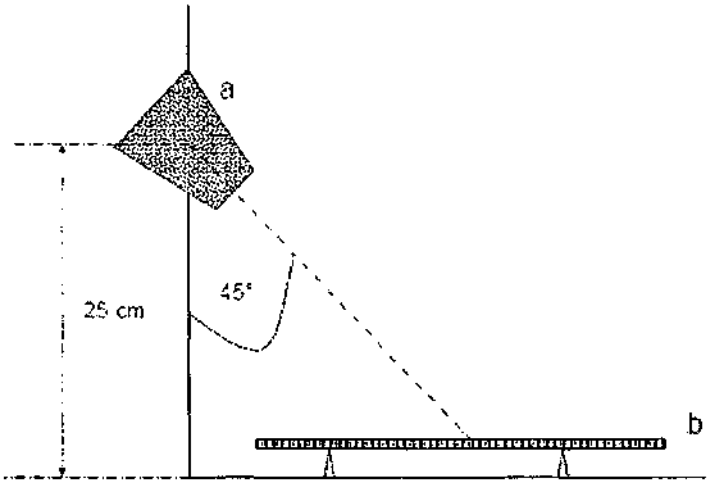
Esta evaluación se llevó a cabo 5 veces para cada uno de los precursores de plancha de impresión 1 a 16. El resultado de esta evaluación (valor medio y desviación estándar) se muestra en la Tabla 5.

4.2. Evaluación de la capacidad de revestimiento (cosmética).

Para evaluar la solidez de cada una de las soluciones de segundo revestimiento con respecto a las condiciones de revestimiento y secado, es decir, la capacidad de revestimiento, se llevó a cabo un ensayo de revestimiento adicional sobre el soporte de aluminio que se ha descrito en 1 con cada una de las soluciones de revestimiento 1-16 que se han descrito en 2.3, pero usando condiciones de secado muy críticas:

- etapa 1: secado durante 30 segundos en las condiciones que se describen a continuación;
- etapa 2: secado en un horno de aire caliente (convección) durante 3 minutos a 135 °C.

Condiciones de secado usadas en la etapa 1:




donde
a es un secador de pelo (WIGO Taifun 110ch, potencia 1.000 W, disponible en el mercado en WIGO) usado con el ajuste máximo disponible de capacidad de soplado de aire 2.
b es el precursor de plancha de impresión.

Después de revestir y secar en las condiciones que se han descrito anteriormente, los precursores obtenidos se evaluaron visualmente con respecto a la uniformidad de revestimiento usando la siguiente escala cualitativa:

1 = revestimiento fuertemente turbio
2 = revestimiento turbio
3 = revestimiento ligeramente turbio
4 = revestimiento casi homogéneo
5 = revestimiento perfectamente homogéneo

Se requiere un valor de al menos 4 de la cosmética o capacidad de revestimiento de la superficie para poder revestir la capa con la suficiente flexibilidad en condiciones industriales.

4.3. Evaluación de la sensibilidad a exposición correcta.

La sensibilidad a exposición correcta (RE) es el valor de densidad de energía (en mJ/cm$^2$) en el que el patrón de tablero de damas 1 x 1 de la plancha después del procesamiento lee un 52 % (densitómetro Gretag-MacBeth D19C, ajuste automático de filtro de color).

Los resultados de las evaluaciones de sensibilidad a exposición correcta (RE), nivel de cosmética/capacidad de revestimiento y coeficiente de rozamiento se ofrecen en la Tabla 5.

Tabla 5: Resultados de coeficiente de rozamiento estático y sensibilidad.

| Precursor de plancha de impresión | Sensibilidad a "RE" (mJ/cm$^2$) | Coeficiente de rozamiento estático * | Cosmética de revestimiento ** | Peso en seco de revestimiento del tensioactivo (mg/m$^2$) |
|---|---|---|---|---|
| PPP 1; *referencia* | 111 | 0,60 ± 0,008 | 2 | - |
| PPP 2; *comparativo* | 109 | 0,16 ± 0,009 | 5 | 5,0 |
| PPP 3; *comparativo* | na | na | 1 | 5,0 |
| PPP 4; *comparativo* | na | na | 1 | 10,0 |
| PPP 5; *comparativo* | 98 | 0,36 ± 0,019 | 4 | 5,0 |
| PPP 6; *comparativo* | 84 | 0,31 ± 0,010 | 4,5 | 10,0 |
| PPP 7; *comparativo* | na | na | 3 | 5,0 |
| PPP 8; *comparativo* | na | na | 3 | 10,0 |
| PPP 9; *comparativo* | 83 | 0,46 ± 0,023 | 1 | 5,0 |

| Precursor de plancha de impresión | Sensibilidad a "RE" ($mJ/cm^2$) | Coeficiente de rozamiento estático * | Cosmética de revestimiento ** | Peso en seco de revestimiento del tensioactivo ($mg/m^2$) |
|---|---|---|---|---|
| PPP 10; *comparativo* | 101 | 0,33 ± 0,016 | 1 | 10,0 |
| PPP 11; *comparativo* | na | na | 1 | 5,0 |
| PPP 12; *comparativo* | na | na | 1 | 10,0 |
| PPP 13; invención | 97 | 0,58 ± 0,002 | 5 | 5,0 |
| PPP 14; invención | 88 | 0,57 ± 0,004 | 4 | 10,0 |
| PPP 15; invención | 108 | 0,56 ± 0,008 | 4,5 | 5,0 |
| PPP 16; invención | 99 | 0,48 ± 0,008 | 4 | 10,0 |

na = datos no disponibles;
* determinado como se ha descrito anteriormente;
** uniformidad de revestimiento evaluada visualmente usando la siguiente escala cualitativa
1 = revestimiento fuertemente turbio
2 = revestimiento turbio
3 = revestimiento ligeramente turbio
4 = revestimiento casi homogéneo
5 = revestimiento perfectamente homogéneo

Los resultados de la Tabla 5 muestran que las planchas de impresión comparativas tienen unos malos resultados de capacidad de revestimiento (es decir, nivel de cosmética de revestimiento de 1 a 3), o, cuando la capacidad de revestimiento es aceptable, es decir, un nivel de cosmética de revestimiento de al menos 4, el coeficiente de rozamiento estático no es lo suficientemente alto (inferior a 0,45).

Los precursores de plancha de impresión de la presente invención que comprenden los tensioactivos PolyFox PF-652 y PolyFox PF-651, PPP-13 a PPP-16, presentan una buena capacidad de revestimiento -es decir un nivel de cosmética de revestimiento de al menos 4- y al mismo tiempo un coeficiente de rozamiento estático lo suficientemente alto -es decir un coeficiente de rozamiento estático de al menos 0,45. PolyFox PF-652 tiene la característica adicional de que muestra un comportamiento muy consistente a lo largo del intervalo de concentración usado.

Los resultados de sensibilidad son comparables para todos los precursores de plancha de impresión PPP-1 a PPP-16.

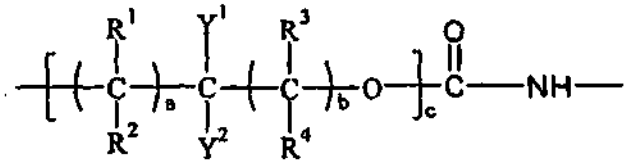
**REIVINDICACIONES**

1. Precursor de plancha de impresión litográfica de proceso en positivo sensible al calor que comprende sobre un soporte de aluminio granulado y anodizado que tiene una superficie hidrofílica o que está provisto de una capa hidrofílica y que tiene un peso anódico entre 1 y 4 g/m$^2$, un revestimiento sensible al calor y/o a la luz que comprende un tensioactivo, **caracterizado por que** el tensioactivo comprende un bloque de poliéter que incluye un grupo lateral fluoroalquilo y un grupo de unión de uretano.

2. Precursor de plancha de impresión de acuerdo con la reivindicación 1 donde el peso anódico está entre 1 y 3,5 g/m$^2$.

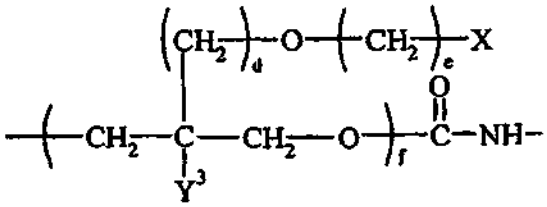
3. Precursor de plancha de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el grupo fluoroalquilo es un grupo alcoxifluoroalquilo.

4. Precursor de plancha de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el tensioactivo comprende la siguiente unidad estructural:



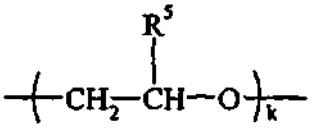
donde
a y b representan independientemente un número entero ≥ 0;
c representa un número entero que varía entre 1 y 40;
$Y^1$ representa un grupo fluoroalquilo o un grupo alcoxifluoroalquilo;
$Y^2$ representa hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo fluoroalquilo o un grupo alcoxifluoroalquilo;
$R^1$ a $R^4$ representan independientemente hidrógeno, fluoruro, un grupo fluoroalquilo, un grupo alquilo opcionalmente sustituido o un grupo arilo opcionalmente sustituido.

5. Precursor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el tensioactivo comprende la siguiente unidad estructural:



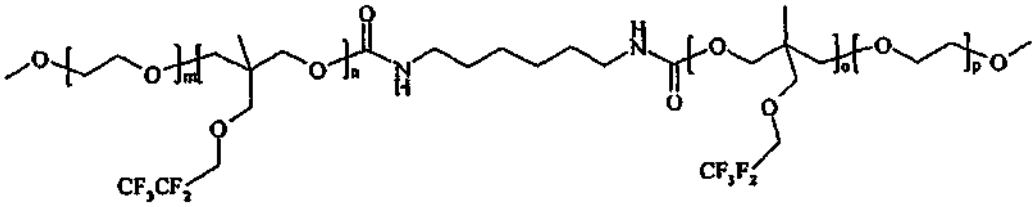
donde d y e representan un número entero ≥ 0;
X representa un grupo fluoroalquilo;
$Y^3$ representa hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido;
y f representa un número entero que varía entre 1 y 40.

6. Precursor de plancha de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el tensioactivo comprende la siguiente unidad estructural:

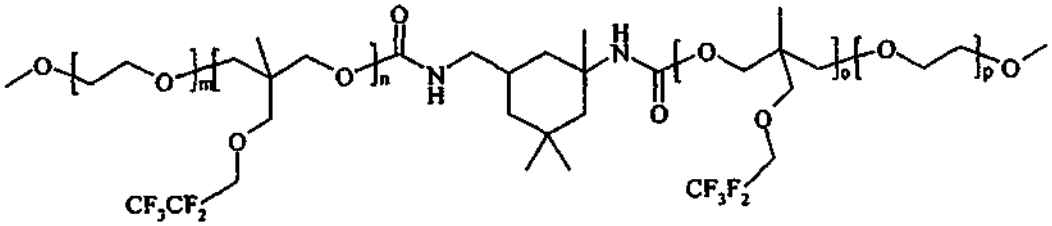


donde $R^5$ representa hidrógeno; un grupo alquilo opcionalmente sustituido o un grupo arilo, aralquilo o heteroalquilo opcionalmente sustituido;
y k representa un número entero que varía entre 1 y 40.

7. Precursor de plancha de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el tensioactivo comprende la siguiente unidad estructural:

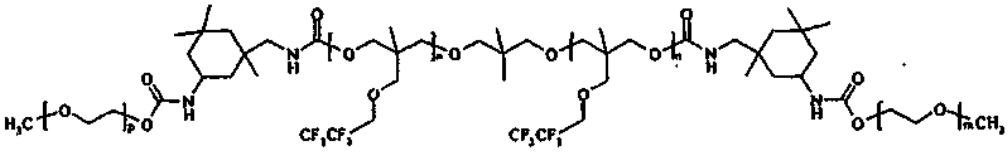


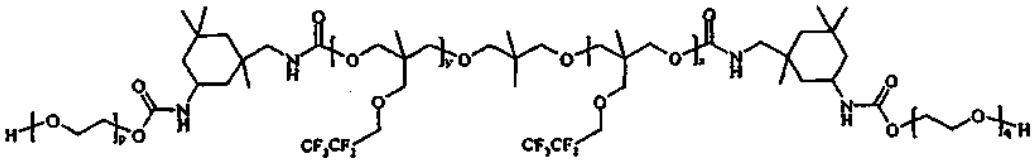
y/o

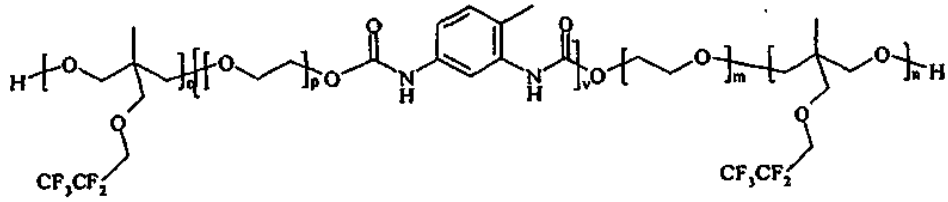


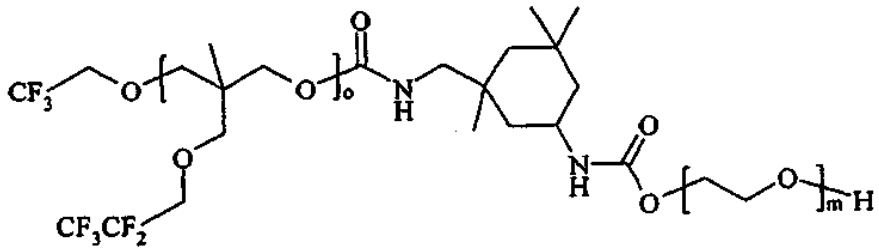
donde m, n, o y p en cada uno de los compuestos representan independientemente un número entero que varía entre 1 y 40.

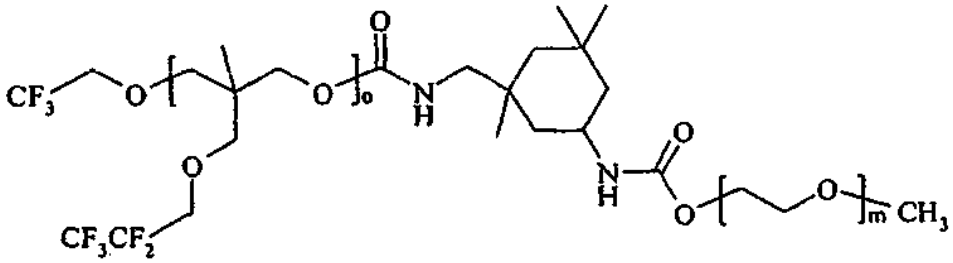
8. Precursor de plancha de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el tensioactivo es uno de los siguientes compuestos:

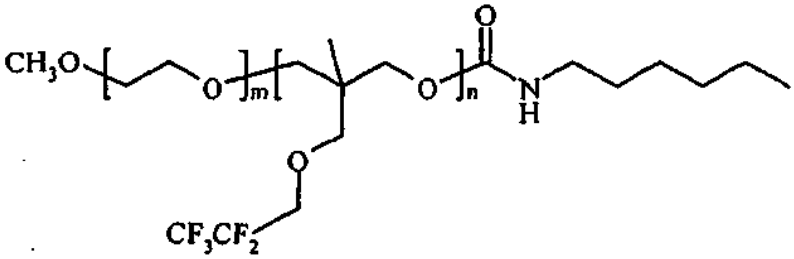












donde m, n, o, p, x, y, q y v en cada uno de los compuestos representan independientemente un número entero que varía entre 1 y 40.

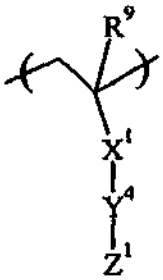
9. Precursor de plancha de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el tensioactivo está presente en el revestimiento en una cantidad que varía entre un 0,1 % en peso y un 3 % en peso.

10. Precursor de plancha de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el revestimiento comprende al menos dos capas

- una capa que comprende una resina oleofílica;
- otra capa que comprende un aglutinante de sulfonamida, que está localizada entre el soporte y dicha capa que comprende la resina oleofílica;

y donde el tensioactivo está presente en la capa que comprenden la resina oleofílica.

11. Precursor de plancha de impresión de acuerdo con la reivindicación 10 donde el aglutinante de sulfonamida está representado por




donde
$R^9$ representa hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene hasta 12 átomos de carbono;
$X^1$ representa un enlace sencillo o un grupo de unión divalente;
$Y^4$ es un grupo sulfonamida divalente;
y $Z^1$ representa un grupo terminal.

12. Método para la fabricación de un precursor de plancha de impresión litográfica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende las etapas de

- aplicar un revestimiento como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes;
- secar el precursor.

13. Método para la fabricación de una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de

- proporcionar un precursor de plancha de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes;
- exponer dicho precursor al calor y/o a la luz infrarroja;
- revelar el precursor expuesto con una solución alcalina acuosa.