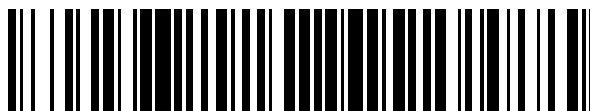


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 230**

51 Int. Cl.:

B41C 1/10 (2006.01)

C09B 23/08 (2006.01)

C09B 23/01 (2006.01)

C09B 23/10 (2006.01)

C09B 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2006 E 06777368 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 1910082**

54 Título: **Tinte absorbente de rayos infrarrojos**

30 Prioridad:

21.06.2005 EP 05105440

27.06.2005 US 694226 P

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

18.03.2014

73 Titular/es:

AGFA GRAPHICS N.V. (100.0%)

SEPTESTAAT 27

2640 MORTSEL, BE

72 Inventor/es:

CALLANT, PAUL;

ANDRIESSEN, HIERONYMUS;

WILLIAMSON, ALEXANDER;

GEUKENS, CHRISTEL y

LOUWET, JOS

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 449 230 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

Tinte absorbente de rayos infrarrojos

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención hace referencia a un tinte absorbente de rayos infrarrojos tal y como se define en la reivindicación 1. La presente invención también hace referencia a un elemento formador de imagen termosensible que contiene dicho tinte absorbente de rayos infrarrojos y, más en particular, a un precursor termosensible de una
10 plancha de impresión litográfica que contiene dicho tinte absorbente de rayos infrarrojos. La presente invención también hace referencia a un método para fabricar una plancha de impresión litográfica en el que se forma una imagen directamente visible de alto contraste por exposición a radiación infrarroja.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 La impresión litográfica supone típicamente la utilización de lo que se denomina una matriz de impresión, tal como una plancha de impresión, que se coloca sobre un cilindro de una prensa de impresión rotativa. La matriz lleva una imagen litográfica sobre su superficie y permite obtener una copia impresa al aplicar tinta a dicha imagen y, posteriormente, transferir la tinta desde la matriz hasta un material receptor, que suele ser papel. En la impresión
20 litográfica convencional la tinta y una solución de mojado acuosa (denominada también líquido humectante) se suministran a la imagen litográfica que se compone de áreas oleófilas (o hidrófobas, es decir, que aceptan la tinta y repelen el agua) y de áreas hidrófilas (u oleófilas, es decir, que aceptan el agua y repelen la tinta). En la denominada impresión driográfica, la imagen litográfica se compone de áreas que aceptan la tinta y de áreas que no aceptan la tinta (repelen la tinta) y durante la impresión driográfica solo se suministra tinta a la matriz.

25 Las matrices de impresión suelen obtenerse mediante la exposición a modo de imagen y el procesamiento de un material formador de imagen denominado precursor de plancha. Un precursor de plancha positivo típico comprende un soporte hidrófilo y un revestimiento oleófilo que no es fácilmente soluble en un revelador alcalino acuoso en estado no expuesto y que se vuelve soluble en el revelador tras la exposición a radiación. Además de los materiales
30 formadores de imagen fotosensibles bien conocidos que resultan apropiados para la exposición por contacto a UV a través de una máscara de película (las denominadas planchas presensibilizadas), también se popularizaron los precursores de plancha de impresión termosensibles. Estos materiales térmicos ofrecen la ventaja de la estabilidad a la luz del día y son utilizados especialmente en el método denominado ordenador a la plancha (CtP), en virtud del cual el precursor de plancha se expone directamente, es decir, sin necesidad de usar una máscara de película. El
35 material se expone a calor o a radiación infrarroja y el calor generado desencadena un proceso (físico-)químico, como la ablación, la polimerización, la insolubilización por reticulación de un polímero o por coagulación de partículas de un látex de polímero termoplástico, y la solubilización mediante destrucción de las interacciones intermoleculares o por medio del incremento de la penetrabilidad de una capa de barrera de revelado.

40 Es importante en el trabajo de preparación de la plancha de impresión que el precursor de plancha expuesto muestre una imagen visible incluso antes de ser revelado si es necesario, es decir, una imagen directamente visible. Esto permite al usuario final establecer inmediatamente si ha sido, o no, expuesto ya a la luz, para inspeccionar imágenes sobre la plancha de impresión y distinguir entonces la plancha de impresión para ver que color de tinta
45 debería aplicarse. En tal flujo de trabajo, la plancha de impresión expuesta se revela después en una etapa de revelado separada o en una etapa de procesamiento en prensa, o se utiliza posteriormente en el proceso de impresión sin necesidad de una etapa de revelado.

El procesamiento en prensa está descrito en el documento EP 770 494 en el que la plancha se coloca sobre la prensa y la capa de recubrimiento se revela por interacción con la solución de mojado y tinta que son suministradas
50 al cilindro durante la operación de la prensa. Durante las primeras revoluciones de la prensa, las áreas no expuestas (en caso de un precursor negativo) se eliminan del soporte con lo que quedan definidas las áreas no impresoras de la plancha. Dado que el revelado de la plancha no se lleva a cabo antes de comenzar el proceso de impresión, no es posible inspección ni distinción previa de la plancha a menos que haya formación de una imagen directamente visible.

55 Se conocen diversos métodos para la formación de una imagen directamente visible para sistemas de fotopolímero tales como se dan a conocer en los documentos US 3 359 109, US 3 042 515, US 4 258 123, US 4 139 390, US 5 141 839, US 5 141 842, US 4 232 106, US 4 425 424, US 5 030 548, US 4 598 036, EP 0 434 968, WO 96/35143 y US 2003/68575. En estos materiales, el sistema fotoiniciador es un componente de reacción que induce la formación
60 de la imagen directamente visible al ser expuesto y se reduce por tanto la acción del proceso de diferenciación litográfica.

La formación de una imagen directamente visible se conoce también para planchas de impresión litográfica termosensibles. Las planchas se exponen normalmente a modo de imagen a un láser IR y son sensibles por tanto a
65 radiación IR. Estos precursores de plancha de impresión comprenden también, además de un tinte absorbente de luz IR como el compuesto de conversión de luz en calor, un tinte que absorbe en el rango de longitudes de onda de

la luz visible y que presenta un cambio de color al calentarse. Este cambio de color se puede obtener con un tinte térmicamente descomponible que se blanquea al calentarse tal como se describe en los documentos DD 213 530, EP 897 134, EP 0 925 916, WO 96/35143 y EP 1 300 241. El cambio de color también puede ser el resultado de un cambio del máximo de absorción del tinte visible por calentamiento tal y como se describe en los documentos EP 1 502 736 y EP 0 419 095.

En el documento EP 1 508 440 se describe un proceso de impresión litográfica con un precursor de plancha de impresión que comprende un tinte absorbente de luz IR y un precursor de tinte, no teniendo el precursor de tinte una absorción substancial en el rango de longitudes de onda de la luz visible. A la exposición a modo de imagen con luz IR, se forma un tinte a partir del precursor de tinte, teniendo el tinte una absorción en el rango de longitudes de onda de la luz visible.

En el documento EP 1 428 676 se describe la formación de una imagen directamente visible, durante la exposición a luz infrarroja, con precursores de tinte (coloración) o con tintes que sufren decoloración por ácidos o radicales formados durante la exposición a la luz IR.

En el documento JP 2001/246848 se da a conocer un material registrador de imagen que incluye un compuesto sensible a la luz IR específico que proporciona una coloración al exponerse a un láser IR.

En los documentos JP 2005/122038, JP 2005/062482 y JP 2004/301915 se dan a conocer planchas de impresión litográfica que comprenden tintes absorbentes de luz IR específicos que incluyen un grupo heptametina.

Los precursores de plancha de impresión litográfica termosensibles conocidos de los documentos EP 0 925 916 y EP 1 428 676 utilizan un tinte absorbente de IR que actúa para la conversión de radiación IR en calor y que cambia de color debido a la radiación de IR. En estos materiales conocidos del estado de la técnica anterior, los tintes absorbentes de luz IR también presentan, junto a una absorción fuerte en el rango de longitudes de onda de la luz IR, una absorción secundaria en el rango de longitudes de onda de la luz visible. Debido a la exposición a IR, el tinte absorbente de IR se descompone y se forma una imagen directamente visible por reducción de esta absorción secundaria en el rango de longitudes de onda de la luz visible. Un problema de estos materiales conocidos del estado de la técnica anterior es el bajo contraste de las imágenes directamente visibles.

RESUMEN DE LA PRESENTE INVENCION

Un objeto de la presente invención es proporcionar un tinte absorbente de luz IR tal y como se define en la reivindicación 1, siendo dicho tinte absorbente de luz IR capaz de formar un color al exponerse a luz IR o calor.

En otra realización de la presente invención se da a conocer un elemento formador de imagen termosensible que contiene los tintes absorbentes de luz IR que tienen una estructura tal y como se define en la reivindicación 1.

En otra realización preferida de la presente invención se da a conocer un precursor de plancha de impresión litográfica termosensible que contiene los tintes absorbentes de luz IR que tienen una estructura tal y como se define en la reivindicación 1.

En otra realización preferida de la presente invención se da a conocer un método en el que se expone a modo de imagen a luz IR o calor un precursor de plancha de impresión litográfica que contiene los tintes absorbentes de luz IR que tienen una estructura tal y como se define en la reivindicación 1 y a continuación opcionalmente se lleva a cabo un paso de revelado.

En otra realización preferida se da a conocer un método en el que se revela en un paso de procesamiento en prensa ("on-press") el precursor de plancha de impresión litográfica termosensible expuesto a modo de imagen que comprende una imagen directamente visible.

En las reivindicaciones dependientes se definen otras realizaciones específicas.

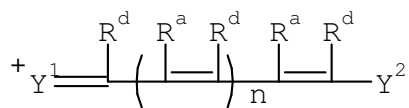
BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 muestra el espectro de absorción de un precursor de plancha de impresión comparativo a diferentes energías de exposición: las curvas 1 a 5 respectivamente para 0, 125, 200, 275 y 350 mJ/cm², la curva 6 para la referencia para el soporte de aluminio; A representa la absorción a cada longitud de onda (nm).

La Figura 2 muestra el espectro de absorción de un precursor de plancha de impresión según la presente invención a diferentes energías de exposición: las curvas 1 a 5 respectivamente para 0, 125, 200, 275 y 350 mJ/cm², la curva 6 para la referencia para el soporte de aluminio. A representa la absorción a cada longitud de onda (nm)

DESCRIPCION DETALLADA DE LA PRESENTE INVENCION

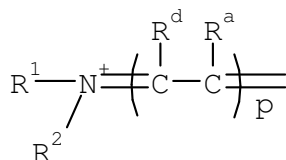
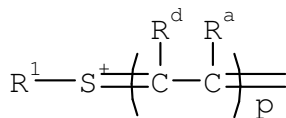
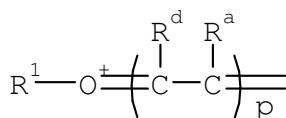
El tinte absorbente de luz IR, en lo sucesivo también denominado tinte IR, de acuerdo con la presente invención tiene una estructura según la fórmula I



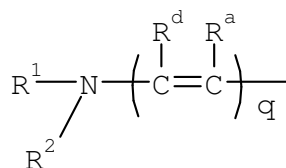
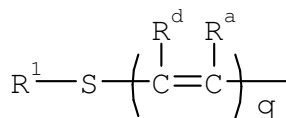
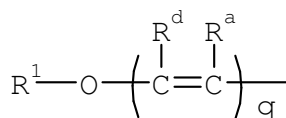
Fórmula I

en la que

$^+Y^1$ se representa por una de las siguientes estructuras :



Y^2 se representa por una de las siguientes estructuras :



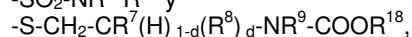
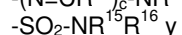
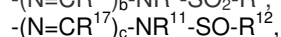
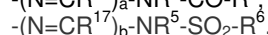
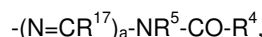
n es 0, 1, 2 ó 3,

cada uno de p y q es 0, 1 ó 2,

R^1 y R^2 representan independientemente un grupo hidrocarburo opcionalmente sustituido, o en las que dos de dichos grupos R^1 , R^2 , R^d o R^a comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar una estructura cíclica,

caracterizado porque

al menos uno de los grupos R^d se selecciona de la lista que consta de :



en las que

a, b, c y d representan independientemente 0 ó 1;

R^{17} representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido o en las que R^{17} y R^5 , R^{17} y R^{11} comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar una estructura cíclica,

R^4 representa $-OR^{10}$, $-NR^{13}R^{14}$ o $-CF_3$,

en la que R^{10} es un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido o un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente ramificado,

R^{13} y R^{14} representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, o en la que R^{13} y R^{14} comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar una estructura cíclica,

R^6 representa un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, $-OR^{10}$, $-NR^{13}R^{14}$ o $-CF_3$,

R^5 representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido, un grupo SO_3^- , un grupo $-COOR^{18}$ o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, o en las que R^5 junto con al menos uno de los grupos R^{10} , R^{13} y R^{14} comprenden los átomos necesarios para formar una estructura cíclica,

R^{11} , R^{15} y R^{16} representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, o en las que R^{15} y R^{16} comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar una estructura cíclica,

R^{12} representa un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido,

R^7 y R^9 representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido,

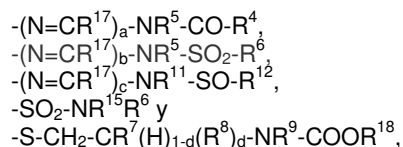
R^8 representa $-COO^-$ o $-COOR^8$ en la que R^8 representa un átomo de hidrógeno, un catión de metal alcalino, un ión de amonio o un ión de amonio de mono-, di-, tri- o tetraalquilo,

R^{18} es un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido o un grupo hidrocarburo alifático α -ramificado,

y en la que el grupo R^a y otros grupos R^d se representan independientemente por un grupo seleccionado de la lista que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, $-R^e$, $-OR^f$, $-SR^g$ y $-NR^uR^v$, en las que R^e , R^f , R^g , R^u y R^v representan independientemente un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido,

uno o más contra-iones con el fin de obtener una molécula eléctricamente neutra.

Preferiblemente, el tinte IR de la presente invención es capaz de formar un color al exponerse a radiación IR o calor. La coloración puede ser el resultado de una transformación química que se induce por una exposición a luz IR o calor de al menos un grupo R^d que se selecciona de la lista que consta de :

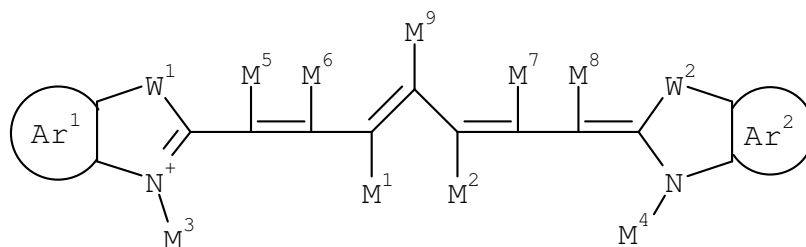


en las que a, b, c, d, R^{17} , R^5 , R^4 , R^6 , R^{11} , R^{12} , R^{15} , R^{16} , R^7 , R^8 , R^9 y R^{18} poseen el mismo significado que se ha definido anteriormente y en las que dicha transformación química resulta en un aumento de la absorción de luz en el rango de longitudes de onda de la luz visible, es decir entre 400 y 700 nm. La formación de color por dicha transformación química de al menos uno de estos grupos R^d puede ser debido a la transformación de dicho grupo R^d en un grupo que es un grupo donador de electrones más fuerte que dicho grupo R^d .

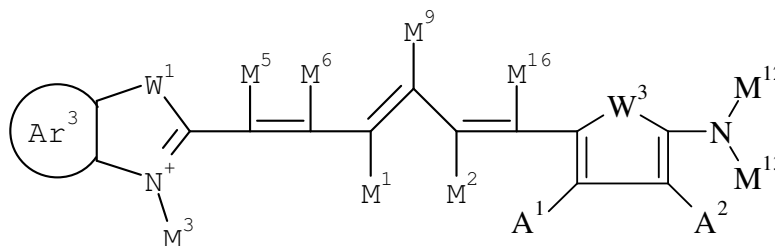
La coloración del tinte IR también puede ser el resultado de una transformación química, durante la exposición a radiación IR o calor, de un grupo R^a en un grupo que es un aceptor de electrones más fuerte que dicho grupo R^a .

Los tintes IR descritos anteriormente pueden usarse en elementos formadores de imagen, por ejemplo, precursores de plancha de impresión litográfica, para formar una imagen directamente visible al exponerse a luz IR o calor. Esto se ilustra claramente en la Figura 2 en la que un precursor de plancha de impresión que contiene un tinte IR de la presente invención muestra la formación de absorción en el rango de luz visible mientras que decrece la absorción en el rango de longitudes de onda IR por radiación IR. La formación de esta imagen directamente visible es claramente diferente de un proceso de blanqueado como se ilustra en la Figura 1 para un tinte IR comparativo en la que la descomposición del tinte IR produce solamente un ligero descenso de la absorción en el espectro de longitudes de onda de la luz visible, es decir entre aproximadamente 600 y 700 nm. Al no haber un incremento substancial de la absorción en el rango de longitudes de onda entre 400 nm y aproximadamente 600 nm, no se observa formación de densidad óptica en la parte visible del espectro. Los tintes IR de la presente invención presentan un incremento de la densidad óptica en el rango de longitudes de onda de la luz visible y, por lo tanto, mejoran el contraste de la imagen directamente visible en comparación con los tintes IR para los cuales solo tiene lugar blanqueado.

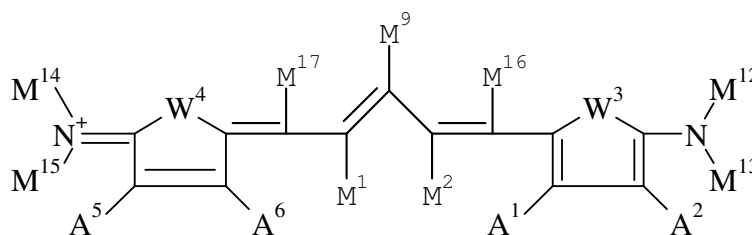
Según otra realización preferida de la presente invención, el tinte IR tiene la estructura de una o más de las siguientes fórmulas II, III ó IV:



Fórmula II



Fórmula III



Fórmula IV

en las que

Ar¹, Ar² y Ar³ representan independientemente un grupo hidrocarburo aromático opcionalmente sustituido o un grupo hidrocarburo aromático que comprende un anillo de benceno condensado opcionalmente sustituido,

W¹ y W² representan independientemente un átomo de azufre o un grupo -CM¹⁰M¹¹ en el que M¹⁰ y M¹¹ representan independientemente un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, o en el que M¹⁰ y M¹¹ comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar una estructura cíclica, preferiblemente un anillo de 5 ó 6 miembros,

M¹ y M² representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o en las que M¹ y M² comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar una estructura cíclica opcionalmente sustituida, preferiblemente un anillo de 5 ó 6 miembros, más preferiblemente un anillo de 5 miembros, lo más preferiblemente un anillo de 5 miembros que tiene una estructura cíclica de 5 átomos de carbono,

M³ y M⁴ representan independientemente un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido,

M⁵, M⁶, M⁷, M⁸, M¹⁶ y M¹⁷ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido,

W³ representa un átomo de azufre o un grupo -CA³=CA⁴-,

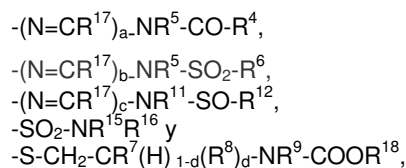
M¹² y M¹³ representan independientemente un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, o en las que dos de dichos grupos M¹², M¹³, A² o A⁴ comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar al menos una estructura cíclica, preferiblemente un anillo de 5 ó 6 miembros,

W⁴ representa un átomo de azufre o un grupo -CA⁷=CA⁸-,

A¹ a A⁸ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido o en las que cada uno de A¹ y A², A³ y A⁴, A⁵ y A⁶, o, A⁷ y A⁸, comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar una estructura cíclica, preferiblemente un anillo de 5 ó 6 miembros,

M¹⁴ y M¹⁵ representan independientemente un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, o en las que dos de dichos grupos M¹⁴, M¹⁵, A⁵ o A⁷ comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar al menos una estructura cíclica, preferiblemente un anillo de 5 ó 6 miembros, y

M⁹ representa un grupo R^d seleccionado de la lista que consta de :

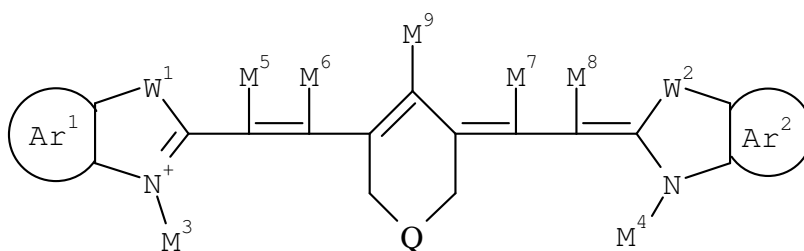


en las que a, b, c, d, R^{17} , R^5 , R^4 , R^6 , R^{11} , R^{12} , R^{15} , R^{16} , R^7 , R^8 , R^9 y R^{18} tienen el mismo significado que se ha definido anteriormente,
uno o más contra-iones con el fin de obtener una molécula eléctricamente neutra.

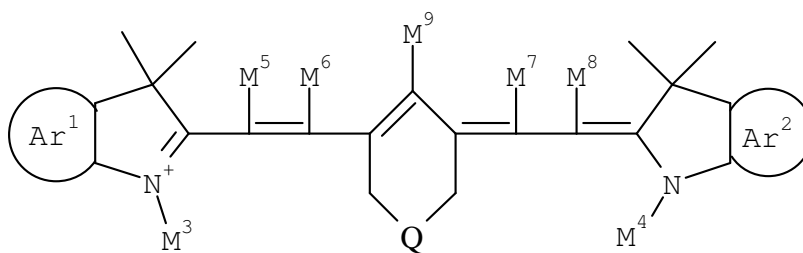
El tinte puede ser un tinte neutro, aniónico o catiónico dependiendo del tipo de los grupos sustituyentes y el número de cada uno de los grupos sustituyentes. En una realización preferida, el tinte según la fórmula II, III ó IV tiene al menos un grupo aniónico o grupo ácido seleccionado de la lista que consta de grupos $-CO_2H$, $-CONHSO_2R^h$, $-SO_2NHCOR^i$, $-SO_2NHSO_2R^l$, $-PO_3H_2$, $-OPO_3H_2$, $-OSO_3H$, $-S-SO_3H$ o $-SO_3H$ o sus sales correspondientes, en los que R^h , R^i y R^l representan independientemente un grupo arilo o un grupo alquilo, preferiblemente un grupo metilo, y en los que las sales son, preferiblemente, sales de metal alcalino o sales de amonio, incluyendo sales de amonio de mono-, o di- o tri- o tetraalquilo. Estos grupos aniónicos o grupos ácidos pueden estar presentes en el grupo hidrocarburo aromático o en el anillo de benceno condensado de Ar^1 , Ar^2 o Ar^3 , o en el grupo hidrocarburo alifático de M^3 , M^4 o M^{12} a M^{15} , o en el grupo (hetero)arilo de M^{12} a M^{15} . Otros grupos sustituyentes pueden seleccionarse de un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo sulfona, un grupo carbonilo o un grupo éster carboxílico.

En otra realización preferida, cada uno de los grupos hidrocarburo alifáticos de M^3 , M^4 o M^{12} a M^{15} está sustituido terminalmente con al menos uno de estos grupos, más preferiblemente con los grupos $-CO_2H$, $-CONHSO_2-Me$, $-SO_2NHCO-Me$, $-SO_2NHSO_2-Me$, $-PO_3H_2$ o $-SO_3H$ o su sal correspondiente, en los que Me representa un grupo metilo.

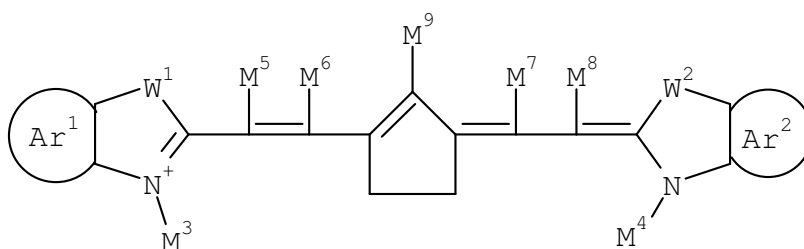
Según otra realización preferida de la presente invención, el tinte IR tiene la estructura de una o más de las siguientes fórmulas II-10, II-11, II-20, II-21, III-10, III-11, III-20, III-21, IV-10, IV-11, IV-20 ó IV-21:



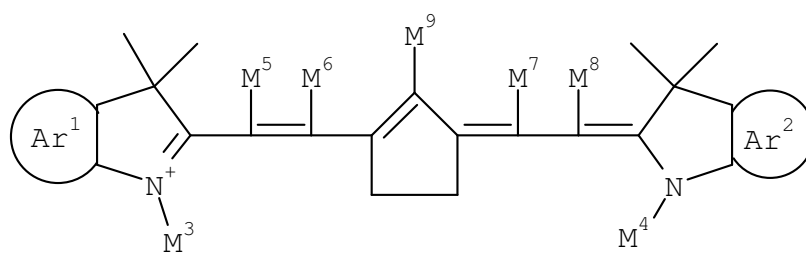
Fórmula II-10



Fórmula II-11

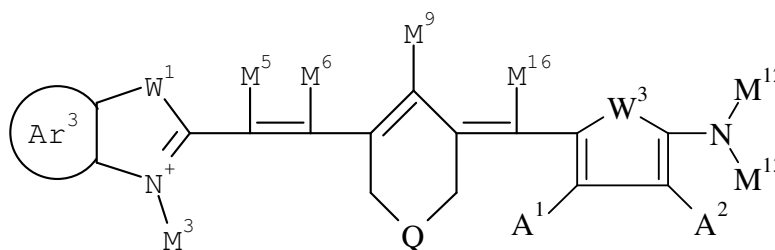


Fórmula II-20



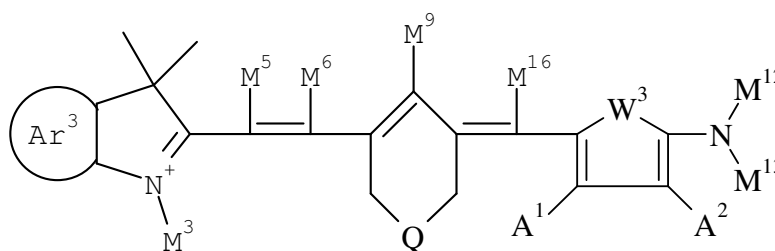
5

Fórmula II-21



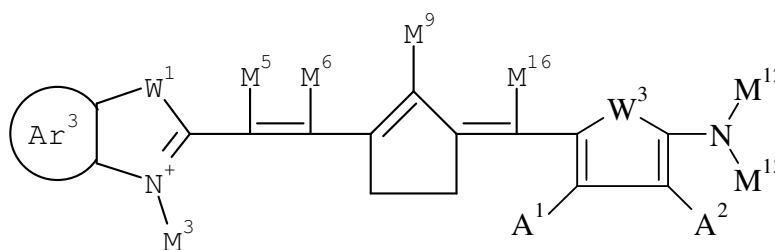
10

Fórmula III-10

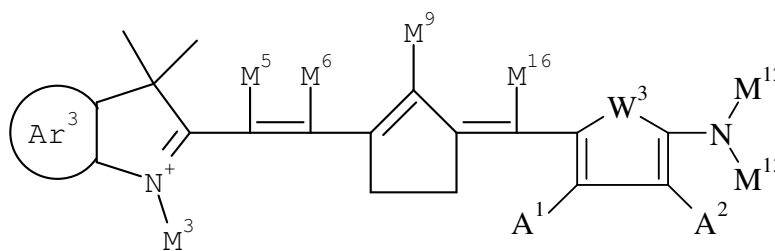


15

Fórmula III-11

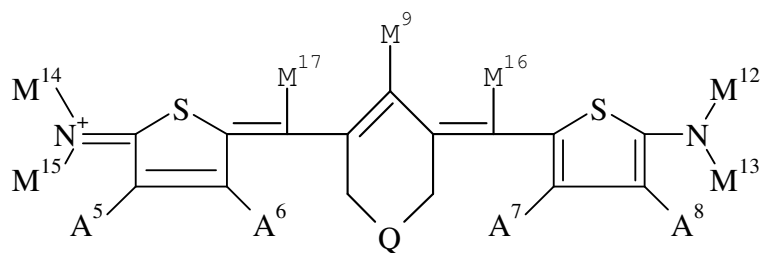


Fórmula III-20

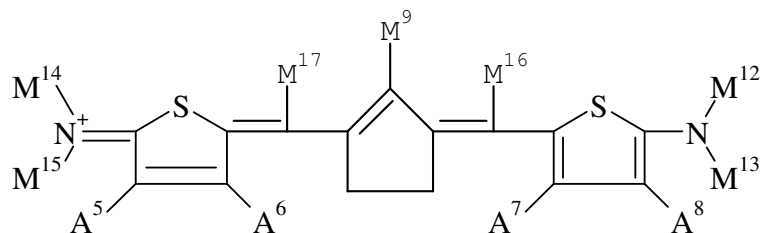


20

Fórmula III-21



Fórmula IV-20

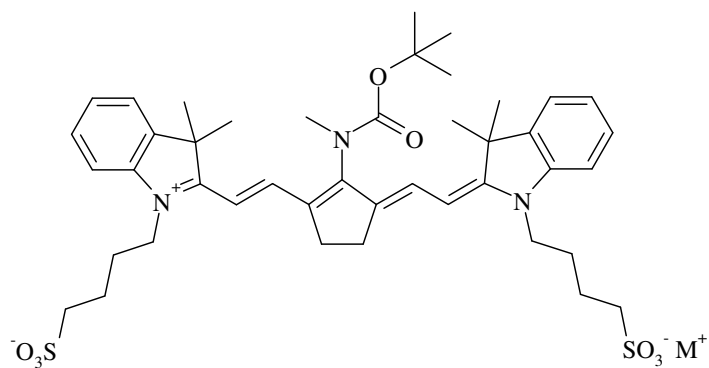


Fórmula IV-21

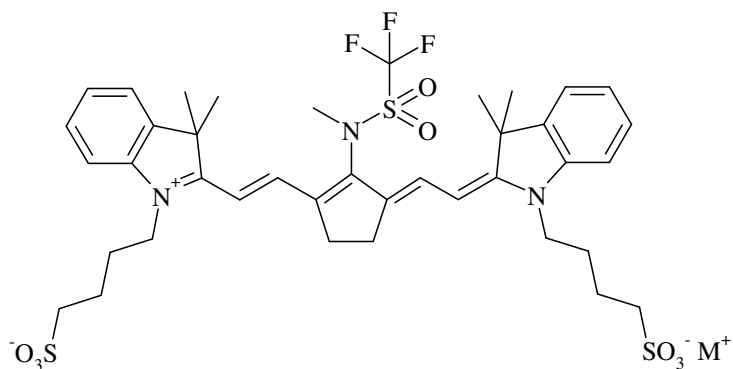
en las que

Q representa O, S, $-CR^sR^t$ o $-COOR^u$ en los que R^s , R^t y R^u representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y los otros grupos tienen el mismo significado que se ha definido en las fórmulas II, III y IV.

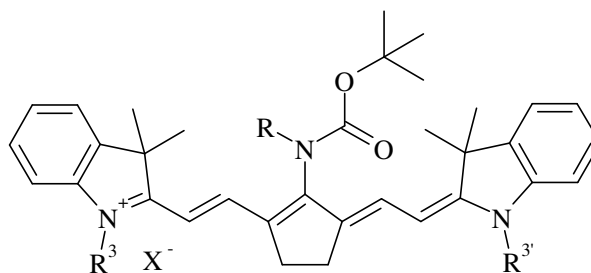
Según otra realización preferida de la presente invención, el tinte IR tiene la estructura de una o más de las siguientes fórmulas V-a, V-b, V-c o V-d:



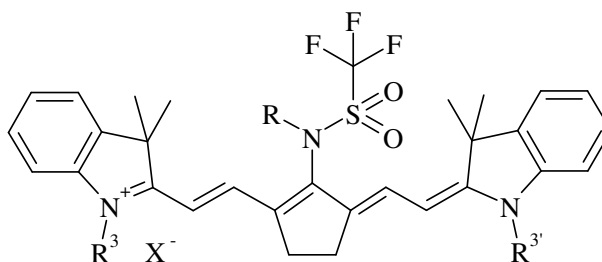
Fórmula V-a



Fórmula V-b



Fórmula V-c



Fórmula V-d

5

en las que

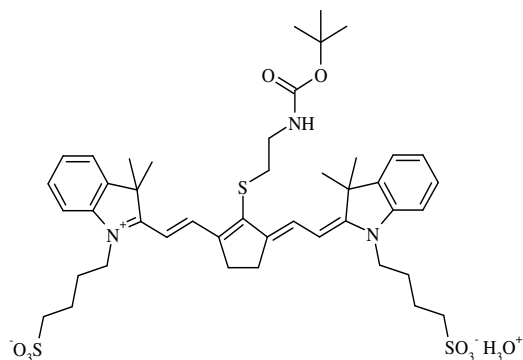
- 10 $M^+ = Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+$ o $R'R''R'''NH^+$ en los que R' , R'' y R''' representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido o un grupo arilo opcionalmente sustituido, X^- = un átomo de halógeno, sulfonato, perfluorosulfonato o arilsulfonato, R^3 y $R^{3'}$ representan un grupo metilo o etilo.

- 15 Los tintes IR mencionados anteriormente también pueden acoplarse entre si o a otros tintes absorbentes de luz IR para formar así tintes IR diméricos u oligoméricos. Pueden formarse compuestos supramoleculares que comprenden dos o más tintes IR, no sólo por un enlace covalente entre dos o más tintes IR, sino también por interacciones iónicas. Dímeros que se componen de dos tintes IR diferentes, pueden formarse, por ejemplo, por una interacción entre un tinte IR catiónico y un tinte IR aniónico, tal y como se describe en, por ejemplo, los documentos
- 20 WO/2004069938 y EP 1 466 728. Los tintes absorbentes de luz IR también pueden enlazarse iónicamente a un polímero, tal y como se describe, por ejemplo, en el documento EP 1 582 346 en el que tintes IR que comprenden dos a cuatro grupos sulfonato están enlazados iónicamente a un polímero que comprende grupos amonio, fosfonio y sulfonio enlazados covalentemente.

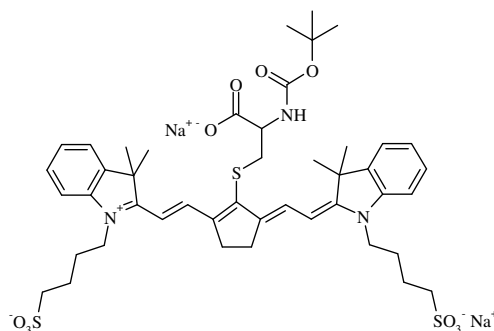
- 25 Los compuestos supramoleculares que comprenden dos o más tintes IR también pueden formarse por un enlace de hidrógeno o una interacción dipolo-dipolo.

Algunos ejemplos adecuados de tintes IR de acuerdo con la presente invención son :

30 IRD-001:

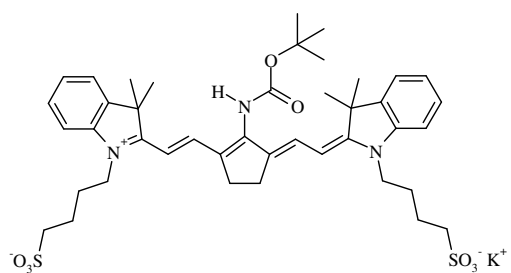


IRD-002:

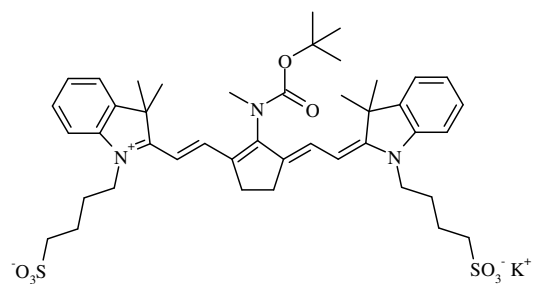


IRD-003:

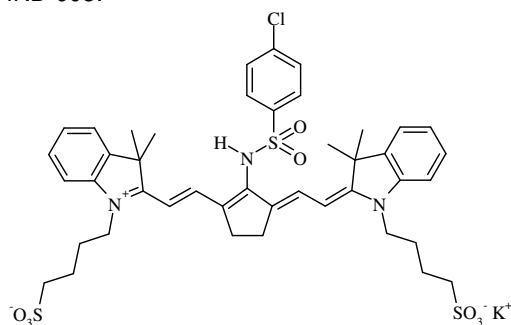
IRD-004:



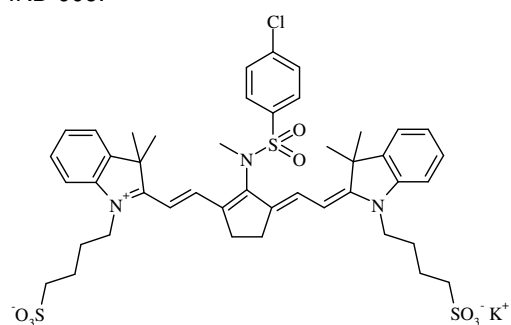
IRD-005:



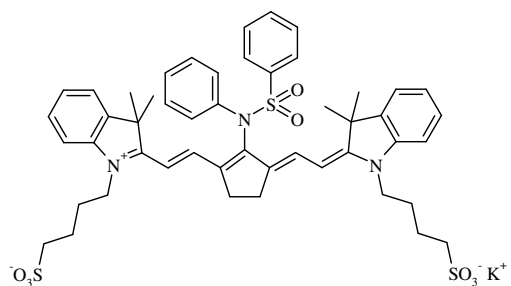
IRD-006:



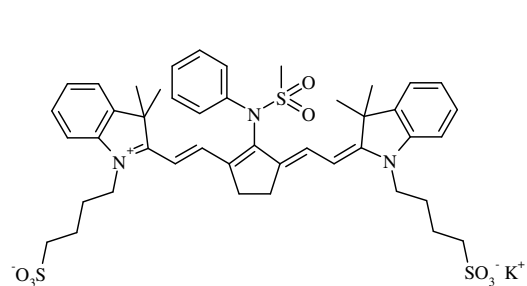
IRD-007:



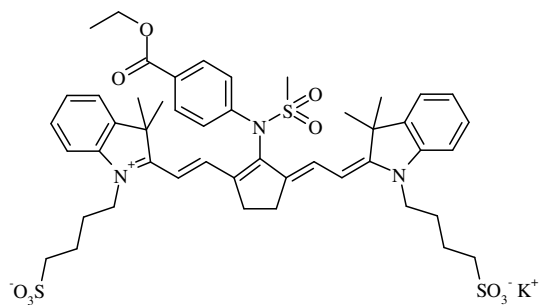
IRD-008:



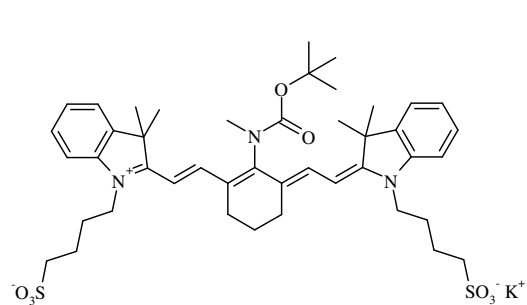
IRD-009:



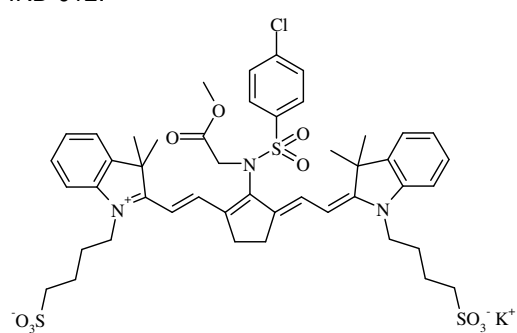
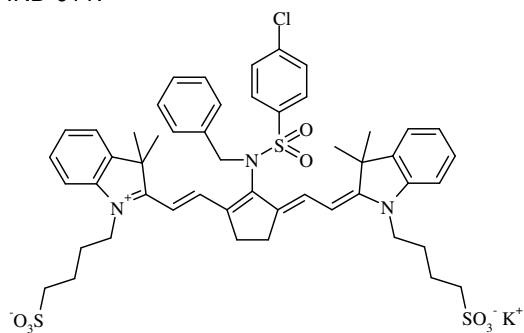
IRD-010:



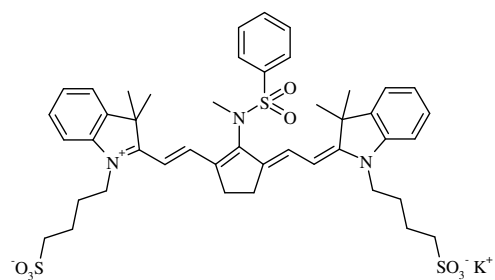
IRD-011:



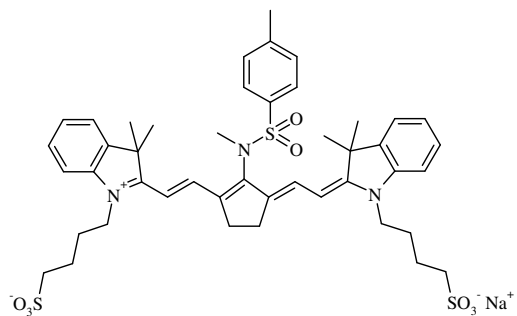
IRD-012:



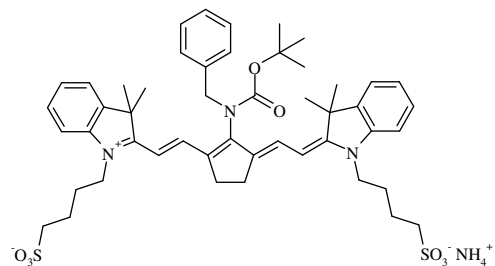
IRD-013:



IRD-014:

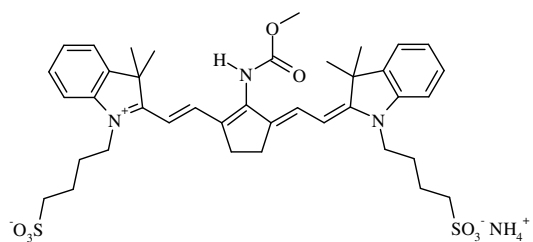


IRD-015:

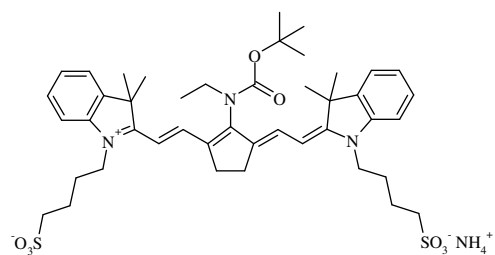


5

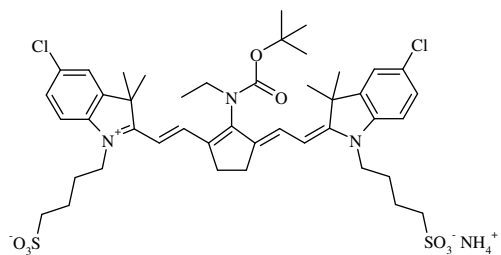
IRD-016:



IRD-017:

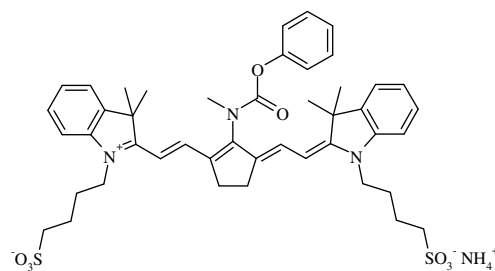


IRD-018:

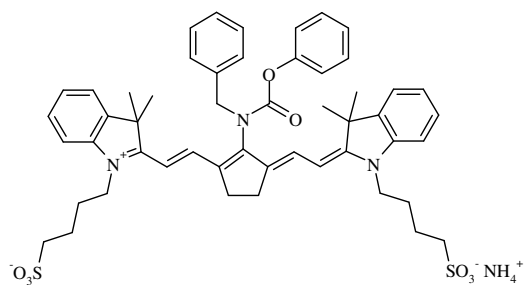


10

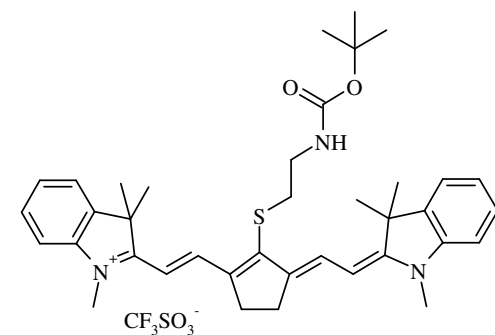
IRD-019:



IRD-020:

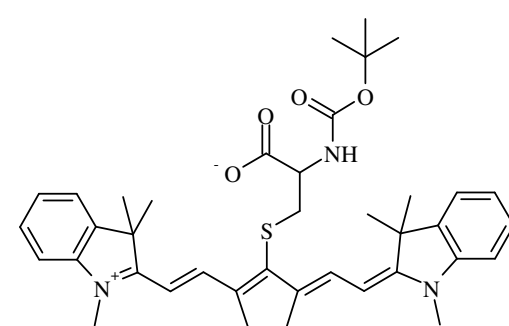


IRD-021:



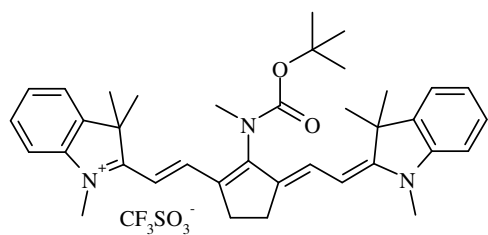
15

IRD-022:

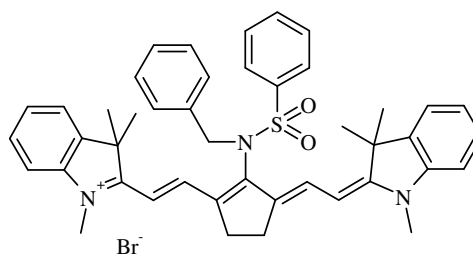


IRD-023:

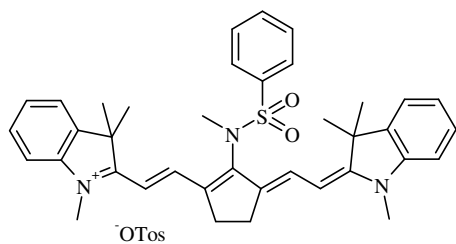
IRD-024:



IRD-025:

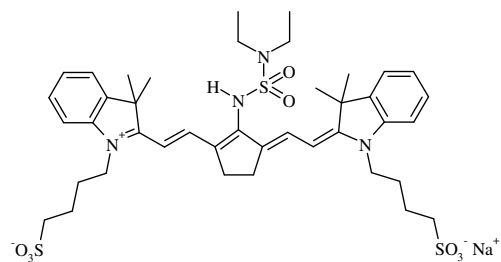


IRD-026:

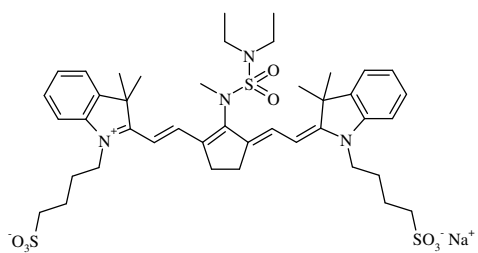


5

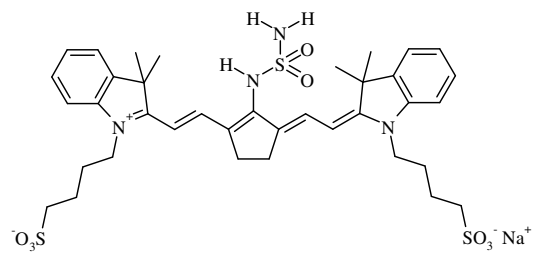
IRD-027:



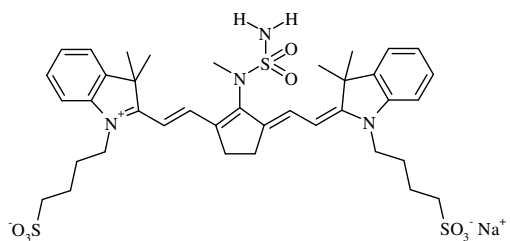
IRD-028:



IRD-029:

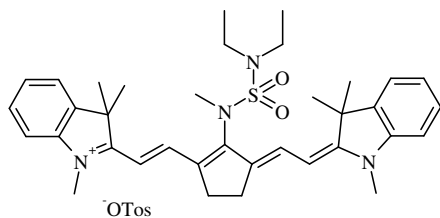


IRD-030:

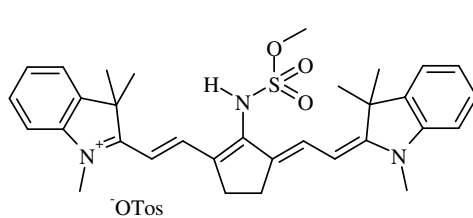


10

IRD-031:

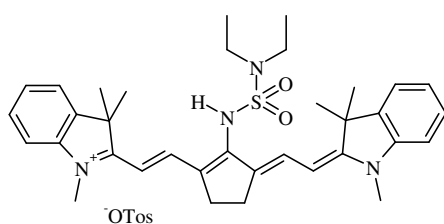


IRD-032:

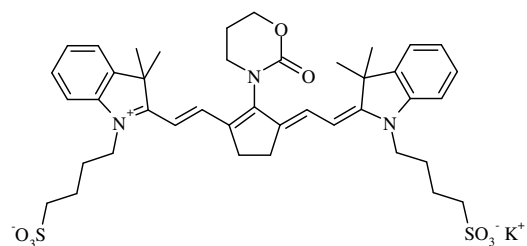


15

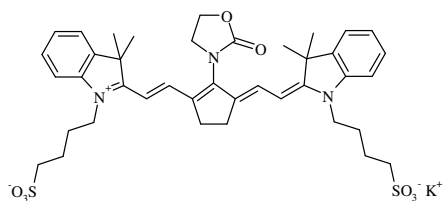
IRD-033:



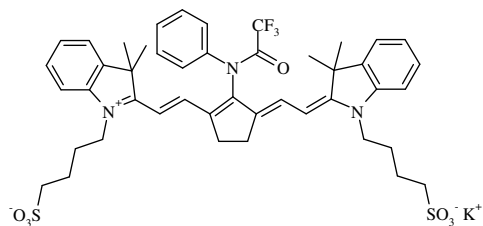
IRD-034:



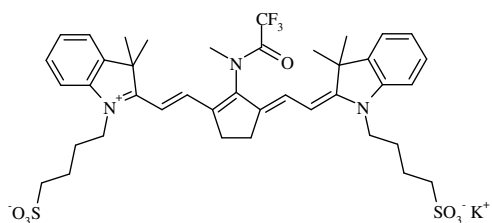
IRD-035:



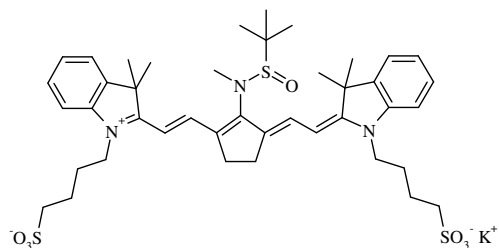
IRD-036:



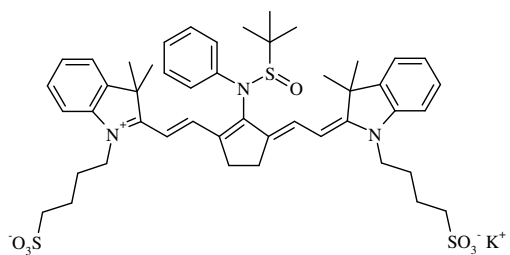
IRD-037:



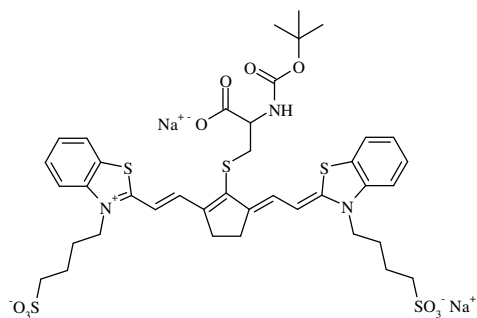
IRD-038:



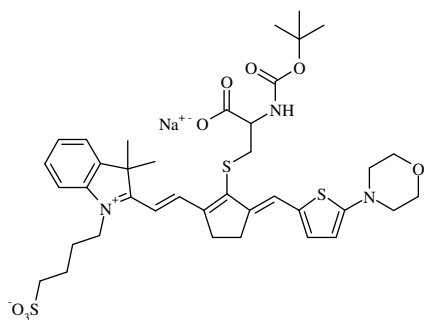
IRD-039:



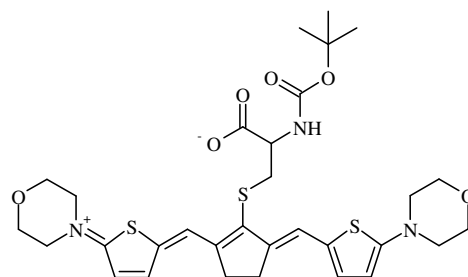
IRD-040:



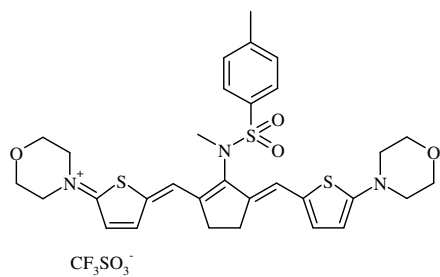
IRD-041:



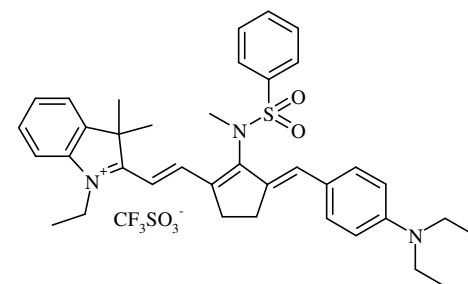
IRD-042:



IRD-043:



IRD-044:

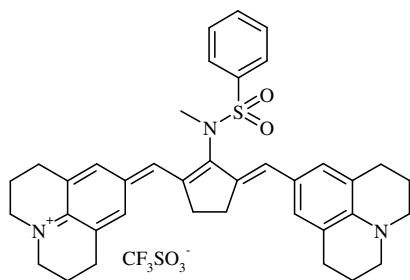


IRD-045:

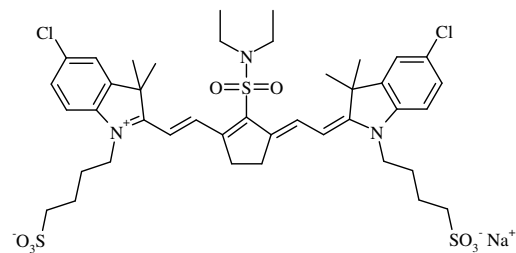
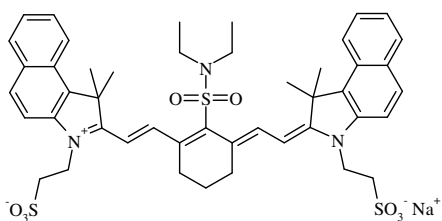


IRD-046:

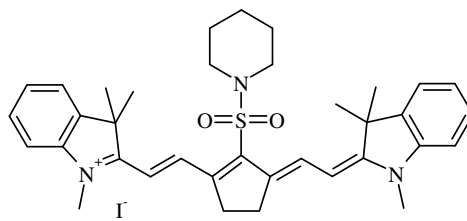




IRD-047:

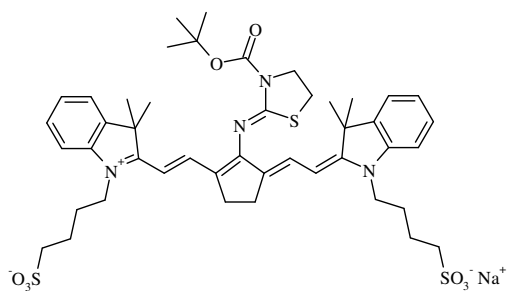


IRD-048:

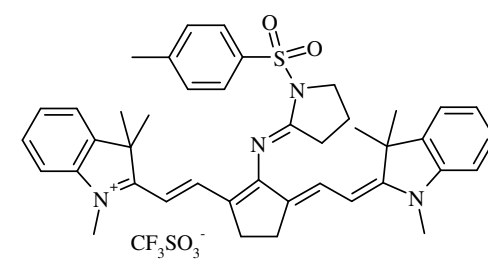


IRD-050:

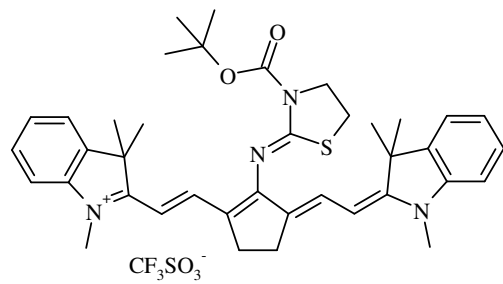
IRD-049:



IRD-052:

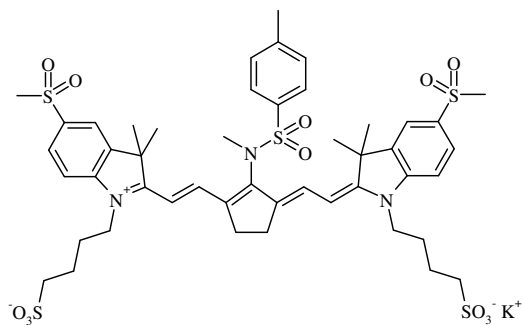


IRD-051:



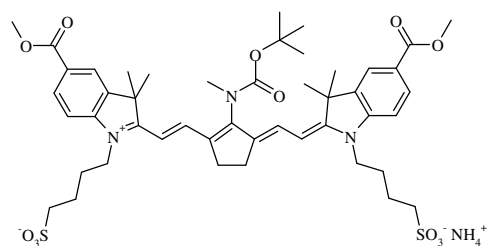
IRD-054:

IRD-053:

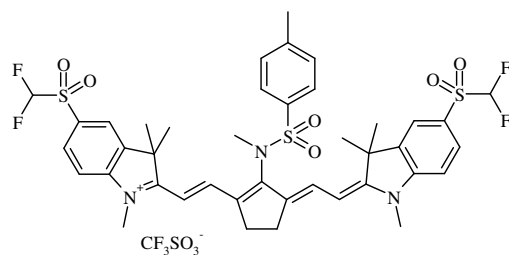


IRD-056:

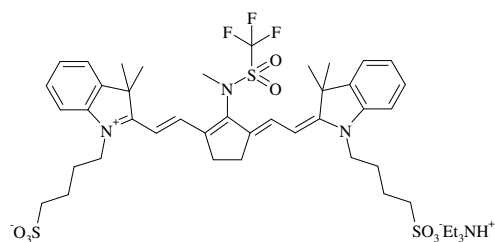
IRD-055:



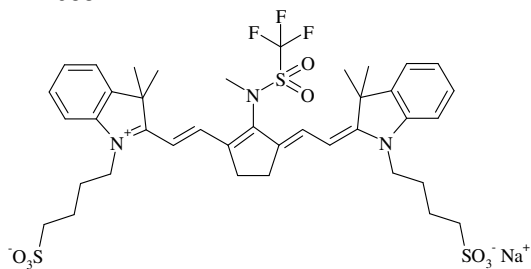
IRD-057:



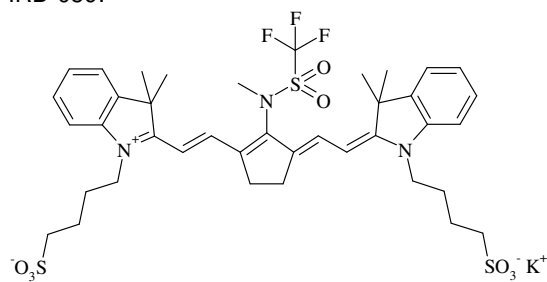
IRD-058:



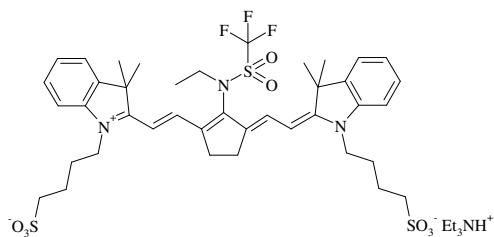
IRD-059:



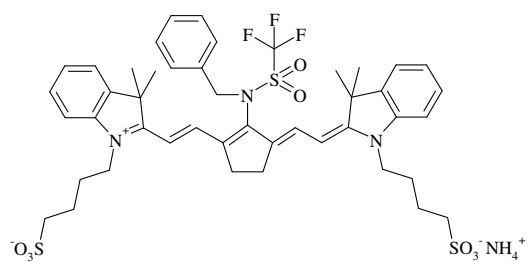
IRD-060:



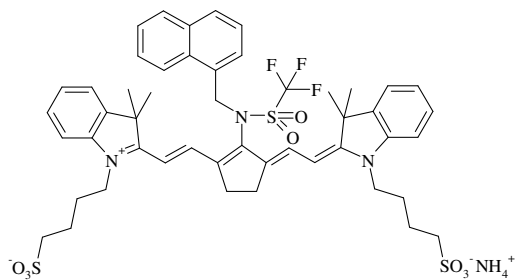
IRD-061:



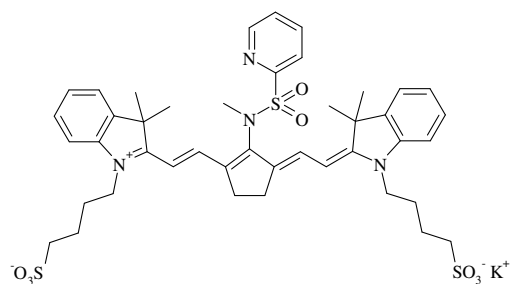
IRD-062:



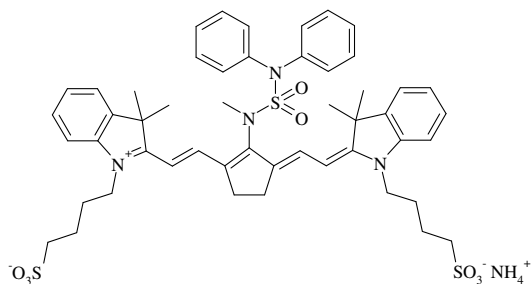
IRD-063:



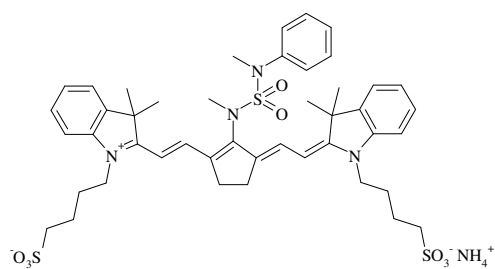
IRD-064:



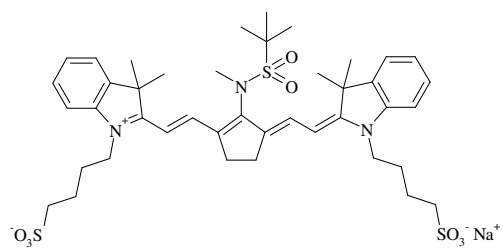
IRD-065:



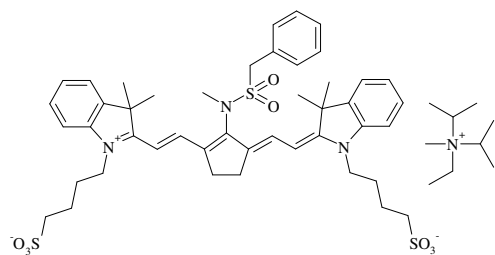
IRD-066:



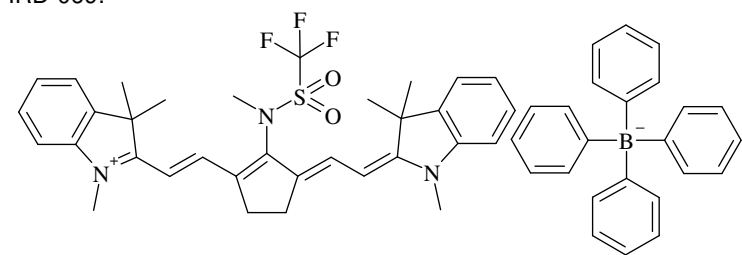
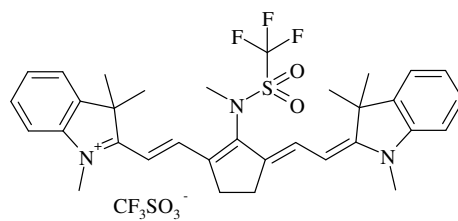
IRD-067:



IRD-068:

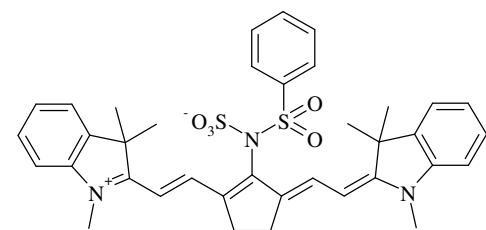


IRD-069:

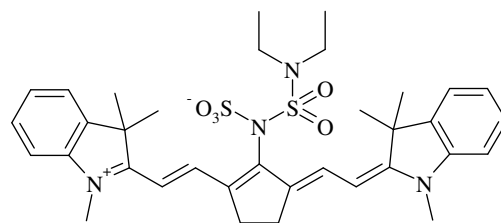


IR-070:

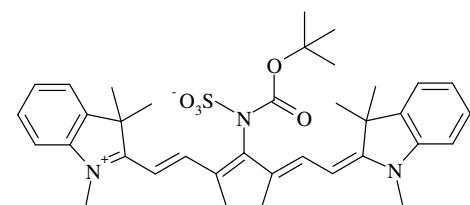
IR-071:



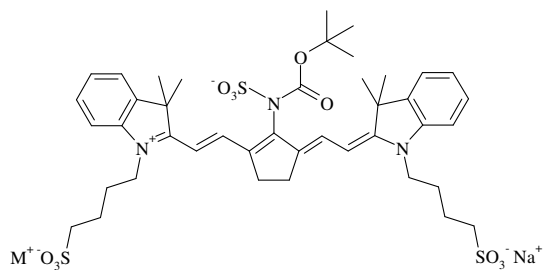
IR-072:



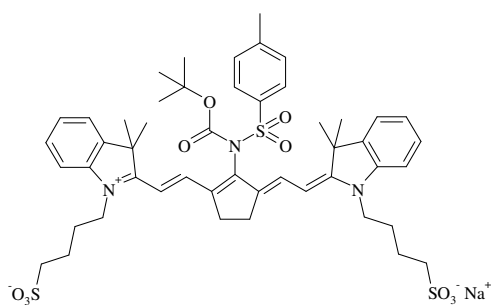
IR-073:



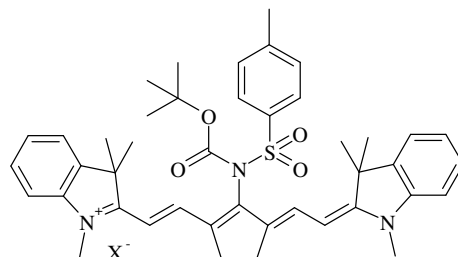
IR-074:



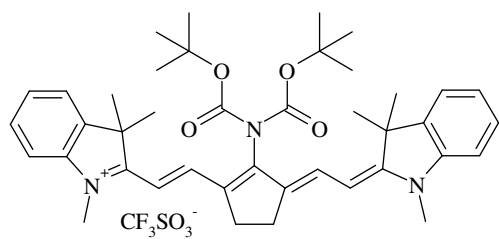
IR-075:



IR-076:

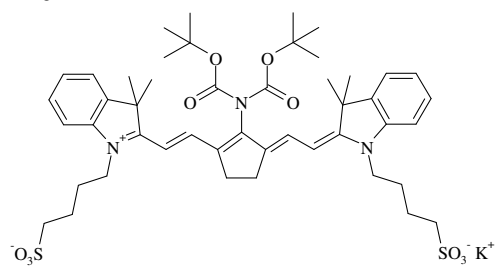


IR-077:

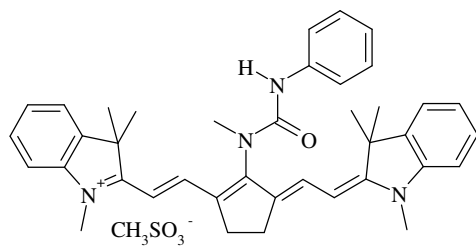


5

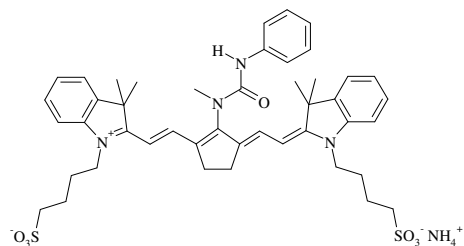
IR-078:



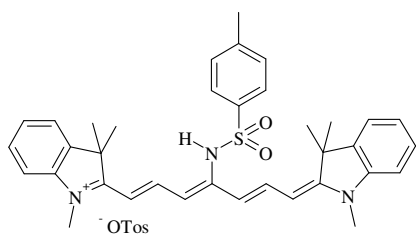
IR-079:



IR-080:

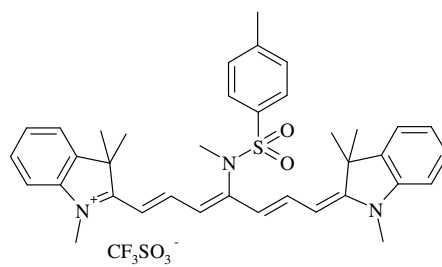


IR-081:

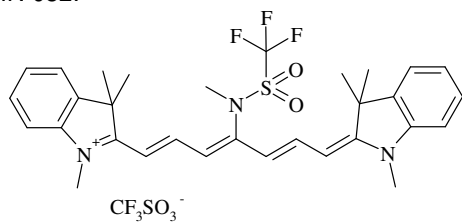


10

IR-082:

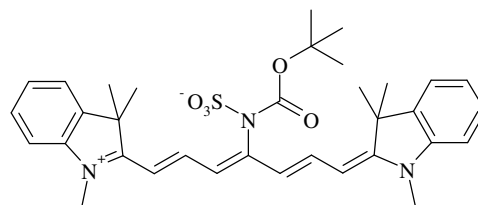


IR-083:

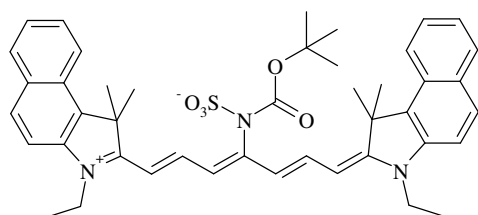


15

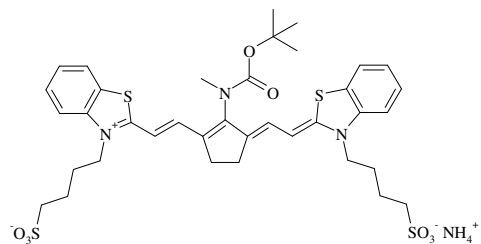
IR-084:



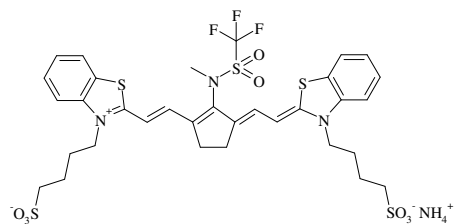
IR-085:



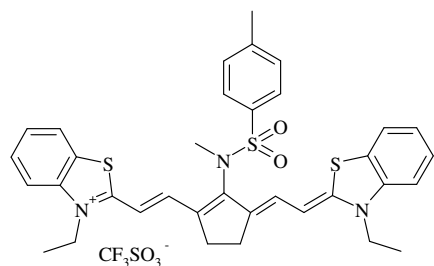
IR-086:



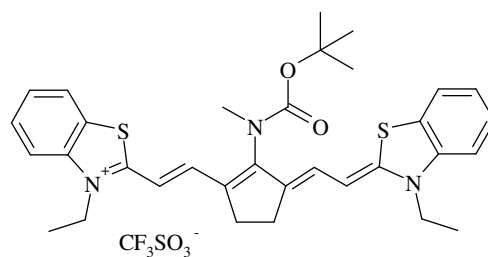
IR-087:



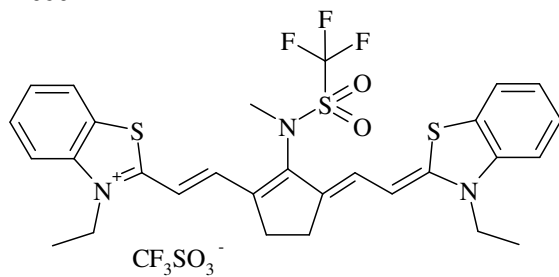
5 IR-088:



IR-089:

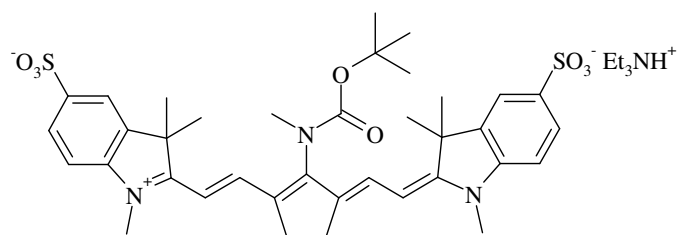


IR-090:

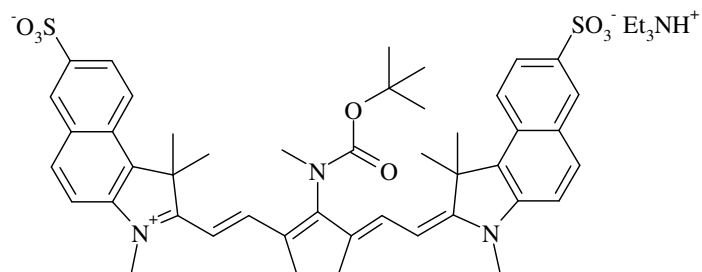


10

IR-091:

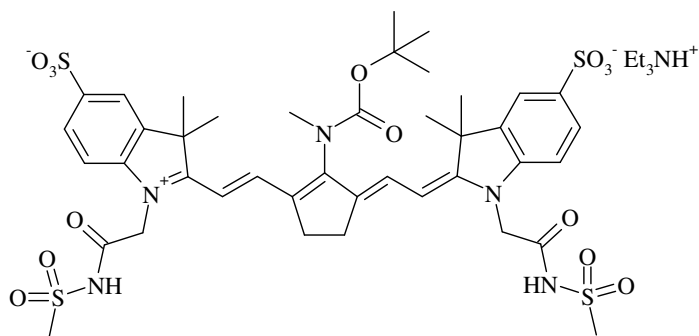


IR-092:

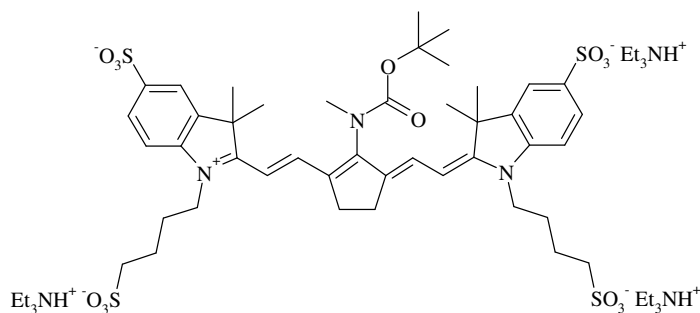


15

IR-093:

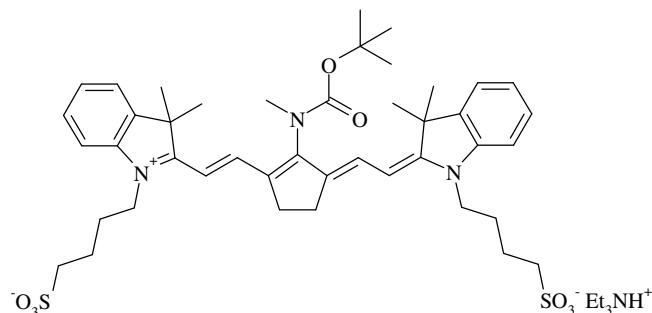


IR-094:



5

IRD-102:



10 Según otra realización de la presente invención se proporciona un precursor de plancha de impresión litográfica termosensible que comprende (i) un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto con una capa hidrófila y, (ii) sobre dicho soporte, un recubrimiento que comprende un tinte IR según la fórmula I, II, III, IV, V-a, V-b, V-c o V-d. En lo sucesivo también se refiere al recubrimiento como "recubrimiento termosensible".

15 El recubrimiento termosensible de la presente invención puede comprender al menos una o más capas tales como una capa registradora de imagen, una capa superficial, una capa intermedia entre el soporte y la capa registradora de imagen y/o una capa intermedia entre la capa superficial y la capa registradora de imagen.

20 El tinte IR de la presente invención puede estar presente en al menos una capa del recubrimiento termosensible, por ejemplo, en una capa registradora de imagen, en una capa superficial, en una capa intermedia entre el soporte y la capa registradora de imagen o en una capa intermedia entre la capa superficial y la capa registradora de imagen, preferiblemente en una capa formadora de imagen y/o en una capa superficial.

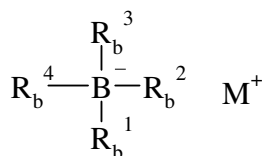
25 La concentración del tinte IR en el recubrimiento termosensible depende del tipo de recubrimiento termosensible. Los recubrimientos termosensibles que comprenden una composición fotopolimerizable, partículas de polímero termoplástico, microcápsulas, un polímero conmutable, o un polímero soluble en álcali en combinación con un compuesto inhibidor de solubilidad, normalmente contienen un tinte IR de la presente invención en una concentración que se encuentra entre el 0,25 y el 50% en peso, preferiblemente entre el 0,5 y el 30% en peso, más preferiblemente entre el 0,7 y el 20% en peso con respecto al peso total del recubrimiento. Los recubrimientos termosensibles que se escinden (ablación) bajo influencia de radiación IR o calor pueden contener concentraciones
30 más altas de tinte IR, preferiblemente entre el 50 y el 100% en peso, más preferiblemente entre el 75 y el 100% en peso con respecto al peso total del recubrimiento.

El recubrimiento termosensible puede comprender además otros compuestos absorbentes de luz infrarroja, tales

como tintes de cianina IR, tintes de merocianina IR, tintes de metino IR, tintes de naftoquinona IR o tintes de escuarilio IR, tintes de cianina IR que tienen dos grupos indolenina, o tintes de cianina IR aniónicos que tienen dos grupos ácido sulfónico o ácido carboxílico.

5 El contraste visual puede mejorarse usando compuestos que se conocen como fotoiniciadores o fotocoiniciadores en la técnica anterior y que se obtienen con los tintes IR de la presente invención, facilitando la reacción de transformación de los grupos R^d mencionados anteriormente durante la exposición a luz IR.

10 Boratos, por ejemplo, son conocidos por iniciar o coincidir las reacciones de fotopolimerización. Véase, por ejemplo, los documentos WO 92 139 00, EP-A 0 483 648 y EP-A 0 353 030, DE 19 648 282, DE 19 648 313, Research Disclosure, 1997, agosto 10, páginas 493-495. Los boratos que son capaces de ampliar el contraste obtenido de acuerdo con la presente invención se representan por la Fórmula VI :



15

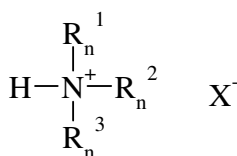
Fórmula VI

20 en la que R_b^1, R_b^2, R_b^3 y R_b^4 representan independientemente un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido, un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, un átomo de halógeno y M^+ representa un catión de metal alcalino tal como, por ejemplo, Li^+, Na^+, K^+ , un ión de amonio opcionalmente sustituido según la fórmula VII. M^+ también puede ser un tinte IR catiónico, más particularmente un tinte IR catiónico según la presente invención.

25 Como compuestos mejoradores del contraste también pueden usarse los compuestos de borato descritos en el documento EP-A 1 467 250 (párrafo [0028], página 6, a párrafo [0035], página 12).

30 Otros iniciadores o coincidiadores, tales como, por ejemplo, los descritos en los documentos EP-A 1 449 653 y EP-A 1 467 250, también pueden influir en la reacción de transformación de los grupos R^d de los tintes IR según la presente invención. Estos iniciadores pueden usarse en combinación con los iniciadores de borato mencionados anteriormente.

Los compuestos de amonio según la fórmula VII también pueden facilitar la reacción de transformación de los grupos R^d mencionados anteriormente.



35

Fórmula VII

40 en la que R_n^1, R_n^2 y R_n^3 representan independientemente un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido, un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, un átomo de halógeno. X^- es un halogenuro, un grupo sulfonato, un grupo carboxilato, un grupo fosfato o un grupo fosfonato. X^- también puede ser un tinte IR aniónico, más particularmente un tinte IR aniónico según la presente invención. X^- también puede ser un compuesto polimérico tal como, por ejemplo, el ácido poliacrílico o poli(met)acrílico parcialmente deprotonado. El ácido poli(met)acrílico también es capaz de mejorar el contraste obtenido, especialmente en composiciones fotopolimerizables.

45 La exposición de los precursores de plancha de impresión a luz diurna ambiente o a cualquier tipo de luz de seguridad usada cuando se proporciona el precursor de plancha de impresión, puede afectar al tinte IR usado, lo que se traduce en la disminución de la absorción de luz IR y, por lo tanto, la disminución de la sensibilidad del precursor. La adición de compuestos de ácido carboxílico, especialmente los descritos en el documento EP-A 1 467 250 (páginas 4 a 6), por ejemplo fenil-NH-CH₂-COOH, puede mejorar la estabilidad a la luz diurna del precursor de plancha de impresión que contiene tintes IR según la presente invención.

50 La estabilidad a la luz diurna de los precursores de plancha de impresión según la presente invención también puede mejorarse usando los compuestos descritos en el documento EP-A 1 607 233 (párrafo [0038], página 5, a párrafo [0063], página 18). Los compuestos conocidos como donadores de electrones fragmentables, tal y como se describe en el documento EP-A 1 300 726 y en Journal of American Químico Society, 2000, 122, 48, páginas 11934-11943, también pueden mejorar la estabilidad a la luz diurna de los tintes IR de la presente invención.

55

El recubrimiento termosensible puede comprender además otros ingredientes tales como aglutinantes adicionales, inhibidores de revelado o aceleradores de revelado.

5 Los precursores de plancha de impresión usados en la presente invención se exponen a radiación infrarroja mediante, por ejemplo, un láser infrarrojo. Se prefiere usar un láser que emita luz infrarroja cercana con una longitud de onda en el rango de entre alrededor de 700 hasta alrededor de 1.500 nm, por ejemplo, un diodo láser semiconductor, un láser Nd:YAG o un láser Nd:YLF. La potencia de láser necesaria depende de la sensibilidad de la
10 capa registradora de imagen, del tiempo de residencia por pixel del haz de láser, que está determinado por el diámetro del haz (el valor típico de las filmadoras modernas a $1/e^2$ de la intensidad máxima: 10-25 μm), de la velocidad de escaneado y de la resolución del aparato de exposición (es decir, el número de píxeles direccionables por unidad de distancia lineal, a menudo expresado en puntos por pulgada o dpi; valor típico: 1.000-4.000 dpi). Comúnmente se utilizan dos tipos de aparatos de exposición láser: filmadoras con tambor interno (ITD) y filmadoras con tambor externo (XTD). Las filmadoras ITD para las planchas térmicas suelen caracterizarse por una velocidad
15 de escaneado muy elevada de hasta 500 m/s y pueden requerir una potencia de láser de varios vatios. Las filmadoras XTD para planchas térmicas que tienen una potencia de láser normal de alrededor de 200 mW hasta alrededor de 1 W operan a una velocidad de escaneado inferior, por ejemplo desde 0,1 hasta 10 m/seg.

En la etapa de revelado opcional, las áreas no expuestas de la capa registradora de imagen se eliminan sin separar esencialmente las áreas expuestas, es decir, sin afectar a las áreas expuestas en una medida que hiciera inaceptable la aceptación de tinta de las áreas expuestas. Las áreas no expuestas de la capa registradora de imagen pueden separarse por suministro de una solución de revelado. La solución de revelado puede ser agua, una solución acuosa, una solución de goma o una solución acuosa alcalina. El revelado puede combinarse con frotado mecánico, por ejemplo con un cepillo rotatorio. La solución de revelado se puede aplicar a la plancha, por ejemplo,
20 por frotado con un paño impregnado, por inmersión, por recubrimiento por centrifugación, por pulverización, por vertido, ya sea a mano o con un aparato de procesamiento automático.

En otra realización de la presente invención, el precursor de plancha de impresión expuesta a modo de imagen también puede revelarse colocándolo en un cilindro de impresión de una prensa de impresión y suministrando un líquido de mojado acuoso y/o tinta a la superficie de la plancha mientras se hace girar el cilindro de impresión. Esta
30 etapa de revelado también se conoce como "revelado en prensa" o "procesamiento en prensa".

Según otra realización de la presente invención, se da a conocer un método para fabricar una plancha de impresión litográfica sin procesamiento en húmedo que comprende los pasos de :
35 (i) proporcionar el precursor de plancha de impresión litográfica termosensible,
(ii) exponer el precursor a modo de imagen a radiación IR o calor para inducir con ello dicha transformación del tinte IR y formar una imagen directamente visible. En una realización preferida de este método, la densidad de energía durante el paso de exposición a modo de imagen es, como máximo, de 300 mJ/cm^2 , preferiblemente, como máximo, de 250 mJ/cm^2 , más preferiblemente, como máximo, de 200 mJ/cm^2 , lo más preferiblemente, como máximo, de 175 mJ/cm^2 .
40

Según otra realización de la presente invención, se da a conocer un método para fabricar una plancha de impresión litográfica sin procesamiento en húmedo que comprende los pasos de :

45 (i) proporcionar el precursor de plancha de impresión litográfica termosensible,
(ii) exponer el precursor a modo de imagen a radiación IR o calor para inducir con ello dicha transformación del tinte IR y formar una imagen directamente visible, y
(iii) revelar el precursor expuesto a modo de imagen.

La solución de revelado utilizada en esto paso de revelado puede ser agua, una solución acuosa, una solución de goma o una solución acuosa alcalina. En una realización preferida de este método, la densidad de energía en el
50 paso de exposición a modo de imagen es, como máximo, de 300 mJ/cm^2 , preferiblemente de 250 mJ/cm^2 como máximo, más preferiblemente 200 mJ/cm^2 como máximo, lo más preferiblemente 175 mJ/cm^2 como máximo.

En otra realización de la presente invención, el paso de revelado se lleva a cabo preferiblemente colocando el precursor expuesto a modo de imagen en una prensa de impresión y revelando el precursor en un paso de revelado en la prensa. En este paso de revelado en prensa, se suministran la solución de mojado y la tinta al precursor mientras se hace girar la plancha en la prensa, lo que da lugar a la disolución del recubrimiento en las áreas no
55 impresoras del precursor. En una realización preferida de este método, la densidad de energía en el paso de exposición a modo de imagen es como máximo de 300 mJ/cm^2 , preferiblemente de 250 mJ/cm^2 como máximo, más preferiblemente 200 mJ/cm^2 como máximo, lo más preferiblemente de 175 mJ/cm^2 como máximo.

60 De acuerdo con una realización más preferida de la presente invención, el tinte IR de la presente invención está sustituido con los grupos aniónicos o ácidos como se han definido anteriormente. Esto es especialmente ventajoso cuando el precursor expuesto a modo de imagen se revela con agua, una solución acuosa o una solución de goma, y también cuando el precursor expuesto a modo de imagen se revela en un paso de revelado en prensa con una
65 solución de mojado, para reducir el riesgo de formación de manchas del tinte.

En aquellos sistemas en los que el precursor de plancha de impresión, después de exponerlo a modo de imagen, se trata con una solución de revelado, el recubrimiento termosensible comprende normalmente un tinte de contraste adicional. Después del procesamiento, el recubrimiento que comprende este tinte de contraste permanece sustancialmente sobre la plancha solamente en las áreas impresoras y se elimina de la plancha en las áreas no formadoras de imagen, lo que da por resultado un contraste visual después del procesamiento. Según la presente invención, los tintes IR de la presente invención pueden tener la ventaja adicional de formar un buen contraste o incluso un contraste mejor después del procesamiento, sin la adición del citado tinte de contraste o con reducción de la cantidad de tinte de contraste. Esta reducción u omisión de tal tinte de contraste puede tener además la ventaja de mejorar la limpieza en el área no impresora de la plancha de impresión. Durante el procesamiento en húmedo, puede tener lugar una indeseable adsorción del tinte de contraste sobre la superficie hidrófila del soporte, lo que resulta en una hidrofiliidad reducida del soporte en las áreas no impresoras dando por resultado una tendencia mayor al virado. Estas dos ventajas se muestran en los Ejemplos.

El soporte del precursor de plancha de impresión puede ser un material de tipo lámina, como una plancha, o puede ser un elemento cilíndrico, como un manguito, que pueda deslizarse alrededor de un cilindro de impresión de una prensa de impresión. Preferiblemente, el soporte es un soporte metálico, como aluminio o acero inoxidable.

Un soporte litográfico particularmente preferido es un soporte de aluminio granulado y anodizado electroquímicamente. El granulado y anodizado de soportes de aluminio son técnicas bien conocidas. Preferiblemente, el soporte de aluminio granulado usado en el material de la presente invención es un soporte granulado electroquímicamente. El ácido usado para granular puede ser, por ejemplo, ácido nítrico o ácido sulfúrico. El ácido usado para el granulado preferiblemente comprende cloruro de hidrógeno. También pueden usarse mezclas, por ejemplo, de cloruro de hidrógeno y ácido acético. Se conoce bien la relación entre los parámetros de granulado y anodizado electroquímico tales como la tensión del electrodo, la naturaleza y la concentración del electrolito ácido o el consumo de energía por un lado y la calidad litográfica obtenida en términos de Ra y peso anódico (g/m^2 de Al_2O_3 formado sobre la superficie de aluminio) por otro lado. Pueden encontrarse más detalles sobre la relación entre diversos parámetros de producción y Ra o peso anódico en, por ejemplo, el artículo "*Management of Change in the Aluminium Printing Industry*" de F. R. Mayers, publicado en la revista ATB Metallurgie Journal, volumen 42 n.º 1-2 (2002), página 69.

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

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

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

La capa base es preferiblemente una capa hidrófila reticulada obtenida a partir de un aglutinante hidrófilo reticulado con un agente de endurecimiento como formaldehído, glioxal, poliisocianato o tetra-alquilortosilicato hidrolizado. Particularmente se prefiere éste último. El espesor de la capa base hidrófila puede variar en un intervalo de entre 0,2 y 25 μm y es, preferiblemente, de entre 1 y 10 μm . Pueden encontrarse más detalles de modos de realización preferidos de esta capa base en, por ejemplo, el documento EP-A 1 025 992.

En una realización preferida, el recubrimiento termosensible puede comprender partículas de un polímero termoplástico hidrófobo dispersadas en un aglutinante hidrófobo.

En este tipo de capa registradora de imagen, debido al calor generado durante la etapa de exposición, las partículas de un polímero termoplástico hidrófobo se funden o se coagulan y así forman una fase hidrófoba que corresponde a las áreas impresoras de la plancha de impresión. La coagulación puede inducirse por la coalescencia inducida por calor, el ablandamiento o la fusión de las partículas de un polímero termoplástico. No existe un límite superior específico de la temperatura de coagulación de las partículas de un polímero termoplástico hidrófobo, sin embargo,

la temperatura debe estar suficientemente por debajo de la temperatura de descomposición de las partículas de polímero. Preferiblemente, la temperatura de coagulación está al menos 10°C por debajo de la temperatura a la que ocurre la descomposición de las partículas de polímero. La temperatura de coagulación es preferiblemente superior a 50°C, más preferiblemente superior a 100°C.

En la etapa de revelado, las áreas no expuestas de la capa registradora de imagen se eliminan por suministro de una solución de revelado sin que queden eliminadas sustancialmente las áreas expuestas de la capa registradora de imagen, es decir sin afectar a las áreas expuestas en tal medida que haga inaceptable la aceptación de tinta de las áreas expuestas. La solución de revelado puede ser agua, una solución acuosa, o una solución acuosa alcalina. El revelado por suministro de una solución de revelado puede combinarse con frotado mecánico, por ejemplo por cepillo rotatorio. La solución de revelado puede aplicarse a la plancha, por ejemplo, por frotado de la misma con un paño impregnado, por inmersión, por recubrimiento por centrifugación, por pulverización, por vertido, ya sea a mano o en un aparato de procesamiento automático. El precursor de plancha de impresión expuesto a modo de imagen también puede revelarse en un procesamiento en prensa colocándolo en un cilindro de impresión de una prensa de impresión y suministrando un líquido de mojado acuoso y/o tinta a la superficie de la plancha mientras se hace girar el cilindro de impresión.

Ejemplos específicos de polímeros termoplásticos hidrófobos adecuados son, por ejemplo, el polietileno, el poli(cloruro de vinilo), el poli(metacrilato de metilo), el poli(met)acrilato de etilo, el poli(cloruro de vinilideno), el poli((met)acrilonitrilo, el poli(vinilcarbazol), el poliestireno o copolímeros de los mismos. Los modos de realización preferidos en primer lugar son el poliestireno y poli(met)acrilonitrilo o sus derivados. Según tales modos de realización preferidos, el polímero termoplástico comprende al menos 50% en peso de poliestireno y, más preferiblemente, al menos 60% en peso de poliestireno. Con el fin de obtener una resistencia suficiente a los productos químicos orgánicos, tales como los hidrocarburos utilizados en los limpiadores para planchas, el polímero termoplástico comprende al menos un 5% en peso, más preferiblemente al menos un 30% en peso de unidades monoméricas que contienen nitrógeno o de unidades que corresponden a monómeros que se caracterizan por un parámetro de solubilidad de más de 20, tales como (met)acrilonitrilo. En el documento EP-A 1 219 416 se dan a conocer ejemplos adecuados de tales unidades monoméricas que contienen nitrógeno.

Según una realización muy preferida, el polímero termoplástico es un copolímero que se compone de unidades de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de entre 1:1 y 5:1 (estireno:acrilonitrilo), por ejemplo en una proporción en peso de 2:1.

El peso molecular medio en peso de las partículas de un polímero termoplástico puede variar de 5.000 a 1.000.000 g/mol. Preferiblemente, las partículas hidrófobas tienen un diámetro de partícula medio en número de por debajo de 200 nm, más preferiblemente de entre 10 y 100 nm, lo más preferiblemente de entre 20 y 63 nm. Preferiblemente, la cantidad de partículas de un polímero termoplástico hidrófobo en la capa registradora de imagen es de al menos 20%, en peso, más preferiblemente de al menos 70% en peso y lo más preferiblemente entre 70% en peso y 85% en peso.

Las partículas de un polímero termoplástico hidrófobo pueden estar presentes como una dispersión en un líquido de recubrimiento acuoso de la capa registradora de imagen y pueden prepararse por los métodos descritos en el documento US-P 3 476 937. Otro método especialmente adecuado para la preparación de una dispersión acuosa de las partículas de polímero termoplásticas consiste en :

- disolver el polímero termoplástico hidrófobo en un disolvente orgánico inmiscible con agua,
- dispersar en agua o en un medio acuoso la solución así obtenida,
- eliminar el disolvente orgánico por evaporación.

Preferiblemente, la capa registradora de imagen comprende además un aglutinante hidrófilo, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros de alcohol vinílico, acrilamida, acrilamida de metilol, metacrilamida de metilol, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo o copolímeros de anhídrido maleico/éter vinilmetílico. La hidrofilidad del (co)polímero o de la mezcla de copolímeros que se usa es preferiblemente igual o superior a la hidrofilidad del poliacetato de vinilo hidrolizado a un grado de al menos 60% en peso, preferiblemente de 80% en peso.

En otra realización preferida, el recubrimiento termosensible puede comprender además un fotopolímero o una composición fotopolimerizable.

En este tipo de capa registradora de imagen, tras exponerse a radiación IR o calor, el fotopolímero o la composición fotopolimerizable se cura de manera que forme una fase hidrófoba que corresponde a las áreas impresoras de la plancha de impresión.

Aquí, "curado" significa que el recubrimiento se vuelve insoluble o no dispersable para el revelador y puede conseguirse a través de la polimerización y/o reticulación del recubrimiento fotosensible que puede ir seguida opcionalmente de una etapa de calentamiento para mejorar o acelerar la reacción de polimerización y/o la reacción

de reticulación. Durante esta etapa de calentamiento opcional, en lo sucesivo también denominada "precalentamiento", el precursor de plancha se calienta, preferiblemente a una temperatura de entre 80°C y 150°C, aproximadamente, y preferiblemente durante un tiempo de residencia de alrededor de 5 segundos a 1 minuto.

- 5 El recubrimiento fotopolimerizable aplicado sobre el soporte comprende un monómero u oligómero polimerizable y un iniciador capaz de endurecer dicho monómero u oligómero y, opcionalmente, un sensibilizador capaz de absorber la luz usada en la etapa de exposición a modo de imagen.

10 El recubrimiento fotopolimerizable tiene un espesor de recubrimiento que varía preferiblemente entre 0,1 y 4,0 g/m², más preferiblemente entre 0,4 y 2,0 g/m².

15 En una realización, el monómero u oligómero polimerizable puede ser un monómero u oligómero que comprende al menos un grupo funcional epoxi o éter vinílico y dicho iniciador puede ser un generador de ácido Brønsted capaz de generar ácido libre, opcionalmente en presencia de un sensibilizador, durante la exposición. En lo sucesivo en este documento dicho iniciador también es denominado "fotoiniciador catiónico" o "iniciador catiónico". Entre los monómeros epoxi polifuncionales adecuados se incluyen, por ejemplo, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano carboxilato, bis-(3,4-epoxiciclohexilmetil) adipato, resina difuncional de bisfenol A y epiclorhidrina epoxi y resina epoxi multifuncional de epiclorhidrinatetrafenilol etano. Entre los fotoiniciadores catiónicos adecuados se incluyen, por ejemplo, hexafluoroantimonato de triarilsulfonio, hexafluorofosfato de triarilsulfonio, hexafluoroantimonato de diariliodonio y s-triazina sustituida con haloalquilo. Debe tenerse en cuenta que la mayoría de los iniciadores catiónicos son también iniciadores de radicales libres ya que, además de generar un ácido de Brønsted, también generan radicales libres durante la fotodescomposición o la descomposición térmica.

25 En otra realización, dicho monómero u oligómero polimerizable puede ser un compuesto etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo etilénico terminal, en lo sucesivo en este documento también denominado "monómero polimerizable por radicales libres", y dicho iniciador puede ser un compuesto capaz de generar radicales libres, opcionalmente en presencia de un sensibilizador, tras la exposición, en lo sucesivo en este documento dicho iniciador también es denominado "iniciador de radicales libres". Entre los monómeros polimerizables por radicales libres adecuados se incluyen, por ejemplo, monómeros de (met)acrilato multifuncionales (tales como ésteres de (met)acrilato de etilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, etilenglicol etoxilado y trimetilpropano etoxilado, (met)acrilato uretanado multifuncional y met(acrilato) epoxilado, y diacrilatos de amina oligoméricos. Los monómeros (met)acrílicos también pueden tener otro grupo de doble enlace o grupo epóxido, además del grupo (met)acrilato. Los monómeros de (met)acrilato también pueden contener una funcionalidad ácida (tal como ácido carboxílico) o básica (tal como amina). Cualquier iniciador de radicales libres capaz de generar radicales libres en presencia de un sensibilizador durante la exposición puede usarse como el iniciador de radicales libres de la presente invención. Entre los iniciadores de radicales libres adecuados se incluyen, por ejemplo, los derivados de acetofenona (tales como 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, y 2-metil-1-[4-(metiltio)-fenil-2-morfolino-propan-1-ona], benzofenona, bencilo, cetocumarina (tales como 3-benzoil-7-metoxi-cumarina y 7-metoxi-cumarina), xantona, tioxantona, benzoína o una antraquinona sustituida con alquilo, sales de onio (tales como hexafluoroantimonato de diariliodonio, triflato de diariliodonio, hexafluoroantimonato de (4-(2-hidroxitetradeciloxi)-fenil) feniliodonio, hexafluorofosfato de triarilsulfonio, p-toluenosulfonato de triarilsulfonio, hexafluoroantimonato de (3-fenilpropan-2-onil)triaril fosfonio, y hexafluorofosfato de N-etoxi(2-metil)piridinio, y sales de onio como se describe en los documentos US-P 5 955 238, US-P 6 037 098 y US-P 5 629 354), sales de borato (tales como tetrabutilamonio trifenil(n-butil)borato, tetraetilamonio trifenil(n-butil)borato, difeniliodonio tetrafenilborato, y trifenilsulfonio trifenil(n-butil)borato, y sales de borato como se describe en los documentos US-P 6 232 038 y US-P 6 218 076), s-triazinas sustituidas con haloalquilo (tales como 2,4-bis(triclorometil)-6-(p-metoxi-estiril)-s-triazina, 2,4-bis(triclorometil)-6-(4-metoxinaft-1-il)-s-triazina, 2,4-bis(triclorometil)-6-piperonil-s-triazina, y 2,4-bis(triclorometil)-6-[(4-etoxi-etil-enoxi)-fen-1-il]-s-triazina, y s-triazinas como se describe en los documentos US-P 5 955 238, US-P 6 037 098, US-P 6 010 824 y US-P 5 629 354), y titanoceno (bis(eta-9-2,4-ciclopentadien-1-il), bis[2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)fenil]titanio). Las sales de onio, las sales de borato y la s-triazina son los iniciadores por radicales libres preferidos. Las sales de diariliodonio y las sales de triarilsulfonio son las sales de onio preferidas. Las sales de triarilalquilborato son las sales de borato preferidas. Las s-triazinas sustituidas con triclorometilo son las s-triazinas preferidas.

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

El recubrimiento fotopolimerizable también puede comprender un monómero multifuncional. Este monómero contiene al menos dos grupos funcionales seleccionados entre un grupo etilénicamente insaturado y/o un grupo epoxi o éter vinílico. Algunos monómeros multifuncionales particulares para usar en el recubrimiento de fotopolímero se describen en los documentos US 6 410 205, US 5 049 479, EP 1 079 276, EP 1 369 232, EP 1 369 231, EP 1 341 040, US 2003/0124460, EP 1 241 002, EP 1 288 720 y en el libro de referencia que incluye las referencias citadas : Chemistry & Technology UV & EB formulation for coatings, inks & paints - Volume 2 - Prepolymers and Reactive Diluents for UV and EB Curable Formulations por N.S. Allen, M.A. Johnson, P.K.T. Oldring, M.S. Salim - editado por P.K.T. Oldring - 1991 - ISBN 0 947798102.

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

El recubrimiento fotopolimerizable también puede comprender un inhibidor. Algunos inhibidores particulares para usar en el recubrimiento de fotopolímero se describen en los documentos US 6 410 205 y EP 1 288 720.

El recubrimiento fotocurable también puede comprender un aglutinante. Este aglutinante puede seleccionarse entre un amplio conjunto de polímeros orgánicos. También pueden usarse composiciones de diferentes aglutinantes. Entre los aglutinantes útiles se incluyen, por ejemplo, polialquilenos clorados (en particular polietileno clorado y polipropileno clorado), alquil ésteres o alquénil ésteres de ácido polimetacrílico (en particular (met)acrilato de polimetilo, (met)acrilato de polietilo, (met)acrilato de polibutilo, (met)acrilato de poliisobutilo, (met)acrilato de polihexilo, (met)acrilato de poli(2-etilhexilo) y (met)acrilato de polialquilo, copolímeros de alquil ésteres o alquénil ésteres de ácido (met)acrílico con otros monómeros copolimerizables (en particular con (met)acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno y/o butadieno), cloruro de polivinilo (PVC, copolímeros de cloruro de vinilo/(met)acrilonitrilo, cloruro de polivinilideno (PVDC), copolímeros de cloruro de vinilideno/(met)acrilonitrilo, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, poli(met)acrilonitrilo, copolímeros de (met)acrilonitrilo/estireno, copolímeros de (met)acrilamida/(met)acrilato de alquilo, terpolímeros de (met)acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), poliestireno, poli(α -metilestireno), poliamidas, poliuretanos, poliésteres, metil celulosa, etil celulosa, acetil celulosa, hidroxil-(C₁-C₄-alquil)celulosa, carboximetil celulosa, polivinil formal y polivinil butiral. Otros aglutinantes útiles son aglutinantes que contienen grupos carboxilo, en particular copolímeros que contienen unidades monoméricas de ácidos carboxílicos α,β -insaturados o unidades monoméricas de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados (preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido protónico, ácido vinilacético, ácido maleico o ácido itacónico). Por el término "copolímeros" debe entenderse, en el contexto de la presente invención, polímeros que contienen unidades de al menos 2 monómeros diferentes, así como también terpolímeros y polímeros mixtos superiores. Los ejemplos particulares de copolímeros útiles son aquellos que contienen unidades de ácido (met)acrílico y unidades de (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de alilo y/o (met)acrilonitrilo así como copolímeros que contienen unidades de ácido crotónico y unidades de (met)acrilatos de alquilo y/o copolímeros de (met)acrilonitrilo y ácido vinilacético/(met)acrilato de alquilo. También son adecuados los copolímeros que contienen unidades de anhídrido maleico o monoalquil ésteres de ácido maleico. Entre estos están, por ejemplo, los copolímeros que contienen unidades de anhídrido maleico y estireno, éteres o ésteres insaturados o hidrocarburos alifáticos insaturados y los productos de esterificación obtenidos a partir de dichos copolímeros. Otros aglutinantes adecuados son productos que pueden obtenerse a partir de la conversión de polímeros que contienen hidroxilo con anhídridos dicarboxílicos intramoleculares. Otros aglutinantes útiles son polímeros en los que están presentes grupos con átomos de hidrógeno ácido, algunos o todos de los cuales son convertidos con isocianatos activados. Los ejemplos de estos polímeros son productos obtenidos por conversión de polímeros que contienen hidroxilo con isocianatos de sulfonilo alifáticos o aromáticos o isocianatos de ácido fosfínico. También son adecuados polímeros con grupos hidroxilo alifáticos o aromáticos, por ejemplo copolímeros que contienen unidades de (met)acrilatos de hidroxialquilo, alcohol alílico, hidroxiestireno o alcohol vinílico, así como resinas epoxi, con la condición de que porten un número suficiente de grupos OH libres. El aglutinante útil particular y los aglutinantes reactivos útiles particulares se describen en los documentos EP 1 369 232, EP 1 369 231, EP 1 341 040, US 2003/0124460, EP 1 241 002, EP 1 288 720, US 6 027 857, US 6 171 735 y US 6 420 089.

Los polímeros orgánicos usados como aglutinantes tienen un peso molecular medio típico M_w entre 600 y 200.000 preferiblemente entre 1.000 y 100.000. Se da preferencia adicionalmente a polímeros que tienen un número de ácido entre 10 y 250, preferiblemente 20 a 200 o un número de hidroxilo entre 50 y 750, preferiblemente entre 100 y 500. La cantidad de aglutinante o aglutinantes generalmente varía del 10 al 90% en peso, preferiblemente del 20 al 80% en peso con respecto al peso total de los componentes no volátiles de la composición.

Pueden añadirse varios tensioactivos en la capa fotopolimerizable para permitir o mejorar la revelabilidad del precursor. Pueden usarse tanto tensioactivos poliméricos como tensioactivos de bajo peso molecular. Se prefieren los tensioactivos no iónicos. Tensioactivos no iónicos preferidos son polímeros y oligómeros que contienen uno o más segmentos poliéter (tal como polietilenglicol, polipropilenglicol y copolímero de etilenglicol y propilenglicol).

Ejemplos de tensioactivos no iónicos preferidos son copolímeros de bloque de propilenglicol y etilenglicol (también denominado copolímero de bloque de óxido de propileno y óxido de etileno), oligómeros de acrilato etoxilados o propoxilados, y alquifenoles polietoxilados y alcoholes grasos polietoxilados. El tensioactivo no iónico se añade preferiblemente en una cantidad que varía entre el 0,1 y el 30% en peso con respecto al recubrimiento fotopolimerizable, más preferiblemente entre el 0,5 y el 20% con respecto al recubrimiento fotopolimerizable y lo más preferiblemente entre el 1 y el 15% con respecto al recubrimiento fotopolimerizable.

El recubrimiento fotopolimerizable puede recubrirse con una capa superficial o capa superior que contiene, por ejemplo, alcohol polivinílico o polivinilpirrolidona o copolímeros de los mismos. El contraste obtenido después de la exposición a radiación o calor, y debido a la presencia del tinte IR de acuerdo con la presente invención, puede obtenerse sin o con dicha capa superficial o capa superior.

En otra realización preferida, el recubrimiento termosensible también puede contener un polímero conmutable que es capaz de cambiar el equilibrio hidrófilo/hidrófobo de la superficie del recubrimiento termosensible al ser irradiado por IR o calentado, desde hidrófilo a hidrófobo o desde hidrófobo a hidrófilo.

El polímero que es conmutable térmicamente transforma la superficie del recubrimiento termosensible que es inicialmente hidrófila (o hidrófoba) en más hidrófoba (o más hidrófila) por el calor generado durante la etapa de exposición. Por más hidrófilo se entiende un incremento en la humectabilidad del recubrimiento por la solución de mojado que es normalmente una solución acuosa. Por "más hidrófoba" se entiende un incremento en la humectabilidad del recubrimiento por la tinta oleófila. Normalmente, estas planchas de impresión se pueden utilizar directamente en la prensa de impresión, pero se puede utilizar una etapa adicional de revelado en húmedo tal como una etapa de revelado en prensa o una etapa de revelado fuera de la prensa.

Ejemplos típicos de tales sistemas son la escisión catalizada por ácido inducida térmicamente de grupos lábiles a ácido laterales de una cadena principal de polímero tal y como se describe en los documentos WO 92/9934 y EP 652 483, sistemas poliméricos que quedan escindidos (ablación) desde el soporte o que se despolimerizan al calentar, la ciclodeshidratación térmica de ácidos poliamico con grupos hidrazida tal y como se describe en el documento US 4 081 572, la destrucción o generación inducida térmicamente de una carga en polímeros tal y como se describe en el documento EP 200 488, la ruptura inducida térmicamente de microcápsulas y la subsiguiente reacción del material encapsulado con otros compuestos del recubrimiento tal y como se describe en los documentos US 5 569 573, EP 646 476, WO 94/2395 y WO 98/29258, la reticulación a modo de imagen de una capa de fondo soluble en agua con una capa superficial fenólica tal y como se describe en el documento JP 10069089, los polímeros hiperramificados termosensibles que contienen grupos terminales activos termosensibles tal y como se describe en el documento US 6 162 578, y los materiales formadores de imagen que son capaces de conmutar la polaridad tal y como se describe en el documento EP 1 129 861.

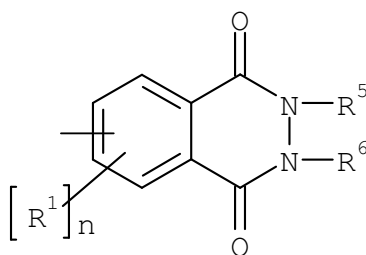
En otra realización, el recubrimiento termosensible también puede contener un polímero o aglutinante que es soluble en solución alcalina y un compuesto inhibidor de la solubilidad que reduce la solubilidad de la capa en la solución alcalina, y en el que, al irradiarse con IR o al calentarse, dicho recubrimiento termosensible incrementa su solubilidad en la solución alcalina.

La cantidad de polímero soluble en álcali es, ventajosamente, de 40 a 99,8% en peso, preferiblemente de 70 a 99,4% en peso, particularmente preferiblemente de 80 a 99% en peso, con respecto, en cada caso, al peso total de los componentes no volátiles del recubrimiento. El aglutinante soluble en álcali es, preferiblemente, un polímero orgánico que tiene grupos ácido con un pKa de menos de 13 para asegurar que el recubrimiento es soluble, o al menos hinchable, en reveladores alcalinos acuosos. Ventajosamente, el aglutinante es un polímero o policondensado, por ejemplo, un poliéster, poliamida, poliuretano o poliurea. También son particularmente adecuados los policondensados y polímeros que tienen grupos hidroxilo fenólico libres, como los obtenidos, por ejemplo, por reacción de fenol, resorcina, un cresol, un xilenol o un trimetilfenol con aldehídos, especialmente formaldehído, o cetonas. También son adecuados los condensados de compuestos aromáticos sustituidos con sulfamoilo o carbamoilo y aldehídos o cetonas. Son asimismo adecuados los polímeros de ureas sustituidas con bismetilol, los éteres vinílicos, los alcoholes vinílicos, los acetales vinílicos o vinilamidas y polímeros de acrilatos de fenilo y copolímeros de hidroxifenilmaleimidas. Además, se pueden mencionar polímeros que tienen unidades de compuestos vinilaromáticos, N-aril(met)acrilamidas o aril(met)acrilatos, siendo posible para cada una de estas unidades que tengan también uno o más grupos carboxilo, grupos hidroxilo fenólico, grupos sulfamoilo o grupos carbamoilo. Entre los ejemplos específicos se incluyen polímeros que tienen unidades de (met)acrilato de 2-hidroxifenilo, de N-(4-hidroxifenil)-(met)acrilamida, de N-(4-sulfamoilfenil)-(met)acrilamida, de N-(4-hidroxi-3,5-dimetilbencil)-(met)acrilamida, o 4-hidroxiestireno o de hidroxifenil-maleimida. Los polímeros pueden contener adicionalmente unidades de otros monómeros sin unidades ácido. Entre estas unidades se incluyen unidades vinilaromáticas, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de bencilo, metacrilamida o acrilonitrilo.

En una realización preferida, el policondensado es una resina fenólica, tal como novolac, un cresol o un polivinilfenol. El novolac es, preferiblemente, un novolac cresol/ formaldehído o un novolac cresol/xilenol/formaldehído, siendo la cantidad de novolac, ventajosamente, de al menos un 50% en peso, preferiblemente al menos un 80% en peso, con respecto, en cada caso, al peso total de todos los aglutinantes.

En una realización preferida, el aglutinante soluble en álcali es una resina fenólica en la que el grupo fenilo o el grupo hidroxilo de la unidad monomérica fenólica está modificado químicamente con un sustituyente orgánico. Las resinas fenólicas que están modificadas químicamente con un sustituyente orgánico pueden presentar una resistencia química incrementada a los productos químicos de impresión tales como las soluciones de mojado o productos químicos de prensa tales como limpiadores para planchas. Entre los ejemplos de fenoles modificados químicamente preferidos se encuentran las resinas fenólicas descritas en los documentos EP-A 0 934 822, EP-A 1 072 432, US 5 641 608, EP-A 0 982 123, WO 99/01795, EP-A 02 102 446, presentada el 15/10/2002, EP-A 02 102 444, presentada el 15/10/2002, EP-A 02 102 445, presentada el 15-10-2002, EP-A 02 102 443, presentada el 15/10/2002, y EP-A 03 102 522, presentada el 13/08/2003.

Un ejemplo específico de una resina fenólica modificada químicamente comprende una unidad monomérica en la que el grupo fenilo está sustituido con un grupo que tiene la estructura $-N=N-Q$ en la que el grupo $-N=N$ está enlazado covalentemente a un átomo de carbono del grupo fenilo y en la que Q es un grupo aromático. Los más preferidos son los polímeros en los que Q tiene la siguiente fórmula:



en la que n es 0, 1, 2 ó 3,

en la que cada R^1 se selecciona entre un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, alquenoilo, alquínilo, cicloalquilo, heterocíclico, arilo, heteroarilo, aralquilo o heteroaralquilo opcionalmente sustituido, $-SO_2-NH-R^2$, $-NH-SO_2-R^4$, $-CO-NR^2-R^3$, $-NR^2-CO-R^4$, $-O-CO-R^4$, $-CO-O-R^2$, $-CO-R^2$, $-SO_3-R^2$, $-SO_2-R^2$, $-SO-R^4$, $-P(=O)(-O-R^2)(-O-R^3)$, $-NR^2-R^3$, $-O-R^2$, $-S-R^2$, $-CN$, $-NO_2$, un átomo de halógeno, $-N$ -ftalimidilo, $-M$ -N-ftalimidilo o $-M-R^2$ en el que M representa un grupo de enlace divalente que comprende 1 a 8 átomos de carbono,

en los que R^2 , R^3 , R^5 y R^6 se seleccionan independientemente entre un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, alquenoilo, alquínilo, cicloalquilo, heterocíclico, arilo, heteroarilo, aralquilo o heteroaralquilo opcionalmente sustituido, en los que R^4 se selecciona entre un grupo alquilo, alquenoilo, alquínilo, cicloalquilo, heterocíclico, arilo, heteroarilo, aralquilo o heteroaralquilo opcionalmente sustituido,

o en los que al menos dos grupos seleccionados entre cada R^1 a R^4 representan conjuntamente los átomos necesarios para formar una estructura cíclica,

o en los que R^5 y R^6 representan conjuntamente los átomos necesarios para formar una estructura cíclica.

El comportamiento de disolución del recubrimiento en el revelador puede ajustarse afinadamente por componentes opcionales reguladores de la solubilidad. Más en particular, pueden utilizarse aceleradores de revelado e inhibidores de revelado.

Los aceleradores del revelado son compuestos que actúan como promotores de la disolución, ya que son capaces de aumentar la velocidad de disolución del recubrimiento. Por ejemplo, se pueden utilizar anhídridos de ácido cíclico, fenoles u ácidos orgánicos con el fin de mejorar la capacidad de revelado acuoso. Entre los ejemplos de anhídrido de ácido cíclico se 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, tal y como se describe en el documento US-P 4 115 128. Entre los ejemplos de fenoles se incluyen bisfenol A, p-nitrofenol, p-etoxifenol, p-etoxifenol, 2,4,4'-trihidroxibenzofenona, 2,3,4-trihidroxibenzofenona, 4-hidroxibenzofenona, 4,4',4''-trihidroxitriifenilmetano y 4,4',3'',4''-tetrahidroxi-3,5,3',5'-tetrametiltriifenilmetano, y similares. Entre los ejemplos de ácidos orgánicos se incluyen ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos, ácidos alquil-sulfúricos, ácidos fosfónicos, fosfatos y ácidos carboxílicos, como se describe, por ejemplo, en los documentos JP-A 60-88 942 y JP-A 2-96 755. Entre los ejemplos específicos de estos ácidos orgánicos se incluyen ácido p-toluensulfónico, ácido dodecibencenosulfónico, ácido p-toluensulfónico, 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 erúico, ácido láurico, ácido n-undecanoico y ácido ascórbico. La cantidad del anhídrido de ácido cíclico, fenol o ácido orgánico en el recubrimiento está preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 20% en peso.

En una realización preferida, el recubrimiento también contiene uno o más inhibidores de disolución, es decir, uno o más materiales que reducen la velocidad de disolución del polímero hidrófobo en el revelador acuoso alcalino en las áreas no expuestas del recubrimiento. La capacidad inhibidora de la disolución del inhibidor puede ensayarse

fácilmente recubriendo un soporte con dos muestras : una muestra de referencia que contiene solamente el polímero hidrófobo y la otra que incluye tanto el polímero (en cantidades iguales que la muestra de referencia) como el inhibidor. Se sumerge una serie de muestras no expuestas en un revelador alcalino acuoso, sumergiendo cada muestra durante un período de tiempo diferente. Después del período de inmersión, se remueve la muestra del revelador, se enjuaga inmediatamente con agua, se seca y entonces se mide la disolución del recubrimiento en el revelador comparando el peso de la muestra antes y después del revelado. Tan pronto como queda disuelto el recubrimiento por completo, no fue medida más pérdida de peso a más largos períodos de tiempo de inmersión, es decir, la curva que representa la pérdida de peso como función del tiempo de inmersión alcanza una meseta desde el momento de disolución completa de la capa. Un material tiene una buena capacidad de inhibición cuando el recubrimiento de la muestra sin el inhibidor se ha disuelto por completo en el revelador antes de que la muestra con el inhibidor es atacada por el revelador en tal medida que es afectada la capacidad aceptora de tinta del recubrimiento.

El (los) inhibidor(es) de disolución puede(n) añadirse a la capa del recubrimiento que comprende el polímero hidrófobo soluble en álcali antes discutido. En este modo de realización, la velocidad de disolución del recubrimiento no expuesto en el revelador queda reducida por la interacción entre el polímero hidrófobo y el inhibidor, debido a, por ejemplo, la unión por puente de hidrógeno entre estos compuestos. La capacidad inhibidora de disolución del inhibidor es, preferiblemente, reducida o destruida por el calor generado durante la exposición de manera que el recubrimiento se disuelve fácilmente en el revelador en las áreas expuestas. Estos inhibidores son, preferiblemente, compuestos orgánicos que comprenden al menos un grupo aromático y un punto de unión por puente de hidrógeno, por ejemplo, un grupo carbonilo, un grupo sulfonilo o un átomo de nitrógeno que puede estar cuaternizado y que puede formar parte de un anillo heterocíclico o que puede formar parte de un sustituyente amino de dicho compuesto orgánico. Inhibidores de disolución adecuados de este tipo se describen en, por ejemplo, los documentos EP-A 825 927, WO 97/39894 y EP-A 823 327. Algunos de los compuestos mencionados a continuación, por ejemplo, tintes absorbentes de luz IR tales como los tintes de cianina y tintes de contraste tales como los tintes de triarilmetano cuaternizado, pueden actuar también como inhibidor de disolución.

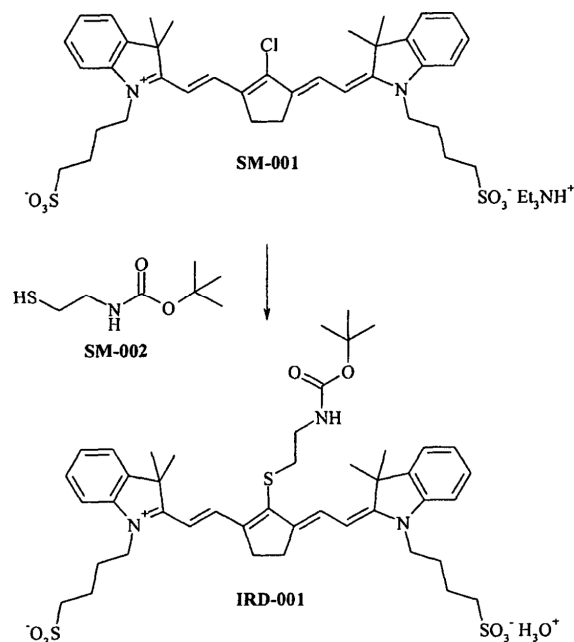
Los polímeros repelentes de agua representan un segundo tipo adecuado de inhibidores de disolución. Estos polímeros parecen mostrar un aumento de la resistencia al revelador del recubrimiento por repeler el revelador acuoso desde el recubrimiento. Los polímeros repelentes de agua pueden añadirse a la capa que comprende el polímero hidrófobo y/o pueden estar presentes en una capa separada aplicada sobre la capa que contiene el polímero hidrófobo. En este último modo de realización, el polímero repelente de agua forma una capa barrera que protege el recubrimiento frente al revelador y la solubilidad de la capa barrera en el revelador o la penetrabilidad de la capa barrera por el revelador pueden ser reducidas por exposición a calor o luz infrarroja, tal y como se describe, por ejemplo, en los documentos EP-A 864 420, EP-A 950 517 y WO 099/21725. Entre los ejemplos preferidos de los polímeros repelentes de agua se incluyen los polímeros que comprenden unidades de siloxano y/o unidades de perfluoroalquilo. En una realización, el recubrimiento contiene este polímero repelente de agua en una cantidad entre 0,5 y 25 mg/m², preferiblemente entre 0,5 y 15 mg/m² y lo más preferiblemente entre 0,5 y 10 mg/m². Cuando el polímero repelente de agua es también repelente de tinta, por ejemplo en el caso de polisiloxanos, cantidades superiores a 25 mg/m² pueden dar por resultado una pobre aceptación de la tinta en las áreas no expuestas. Una cantidad por debajo de 0,5 mg/m² por otra parte puede conducir a una resistencia al revelado insatisfactoria. El polisiloxano puede ser un polímero o copolímero lineal, cíclico o reticulado complejo. El término compuesto de polisiloxano incluirá cualquier compuesto que contenga más de un grupo siloxano -Si(RR')-O-, en el que R y R' son grupos alquilo o arilo opcionalmente sustituidos. Algunos siloxanos preferidos son fenilalquilsiloxanos y dialquilsiloxanos. El número de grupos siloxano en el (co)polímero es de al menos 2, preferiblemente de al menos 10, más preferiblemente de al menos 20. Puede ser de menos de 100, preferiblemente menos de 60. En otra realización, el polímero repelente de agua es un copolímero de bloque o un copolímero de injerto de un bloque de poli(óxido de alquilenos) y un bloque de un polímero que comprende unidades de siloxano y/o perfluoroalquilo. Un copolímero adecuado comprende aproximadamente 15 a 25 unidades de siloxano y 50 a 70 grupos óxido de alquilenos. Entre los ejemplos preferidos se incluyen copolímeros que comprenden fenilmetilsiloxano y/o dimetilsiloxano así como óxido de etileno y/o óxido de propileno, tal como Tego-Glide 410, Tego Wet 265, Tego Protect 5001 o Silikophen P50/X, todos comercializados por Tego Chemie, Essen, Alemania. Este copolímero actúa como un agente tensioactivo que, tras ser aplicado, debido a su estructura bifuncional, se sitúa automáticamente en la interfaz entre el recubrimiento y el aire formando así una capa superficial separada incluso cuando el recubrimiento completo se aplica a partir de una única solución de recubrimiento. Simultáneamente, tales agentes tensioactivos actúan como un agente dispersante que mejora la calidad de recubrimiento. Alternativamente, el polímero repelente de agua se puede aplicar en una segunda solución que se aplica sobre la capa que contiene el polímero hidrófobo. En esta realización, puede resultar ventajoso utilizar un disolvente en la segunda solución de recubrimiento que no sea capaz de disolver los ingredientes presentes en la primera capa de manera que se obtenga una fase repelente de agua altamente concentrada sobre el recubrimiento.

El recubrimiento termosensible también puede contener una composición que se usa típicamente para una plancha de impresión drierográfica, usualmente basada en copolímeros de polisiloxano.

EJEMPLOS

Síntesis de IRD-001 (esquema 1):

ESQUEMA 1

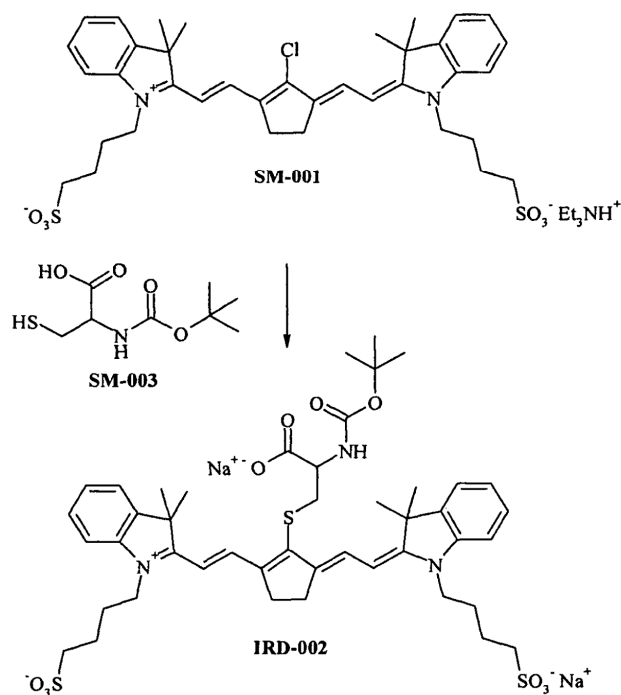


- 5 SM-001 se prepara tal y como se describe en el documento US 5 576 443. Se disuelve SM-001 (8,14 g) en metanol (30 ml) y se añaden SM-002 (2,12 g) y trietilamina (1,66 ml). Tras agitarse durante 1 hora a temperatura ambiente, se diluye la mezcla de reacción con acetato de etilo (150 ml) y se añade ácido metanosulfónico (0,77 ml), lo que induce la cristalización de IRD-001. Tras filtrar, lavar con acetato de etilo y secar al vacío, se obtiene IRD-001 como un polvo cristalino rojo-pardo (5,2 g). Máximo de absorción (metanol) : 818 nm.

10

Síntesis de IRD-002 (esquema 2):

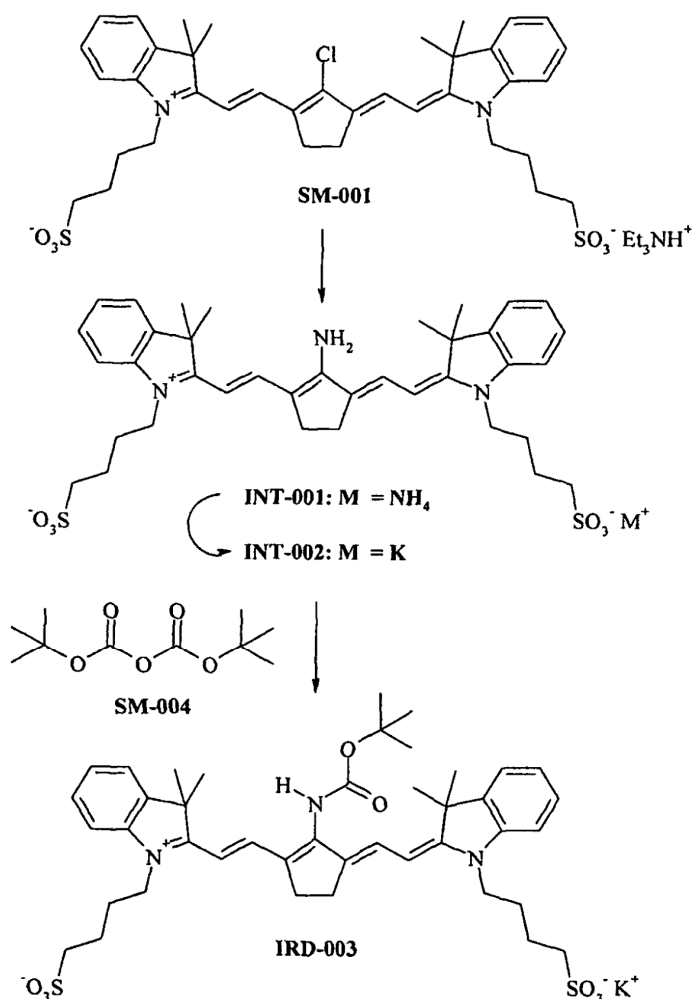
ESQUEMA 2



- 5 SM-001 se prepara tal y como se describe en el documento US 5 576 443. Se disuelve SM-001 (4,90 g) en metanol (20 ml) y se añaden SM-003 (2,00 g) y trietilamina (1,86 ml). Tras agitar durante 1 hora a temperatura ambiente, se añaden NaOAc.3H₂O (1,64 g) (NaOAc significa acetato de sodio) y acetona (400 ml), lo que induce la cristalización de IRD-002. Tras filtrar, lavar con acetona y secar al vacío, se obtiene IRD-002 como un polvo cristalino verde (4,81 g). Máximo de absorción (metanol) : 812 nm.

- 10 Síntesis de IRD-003 (esquema 3):

ESQUEMA 3



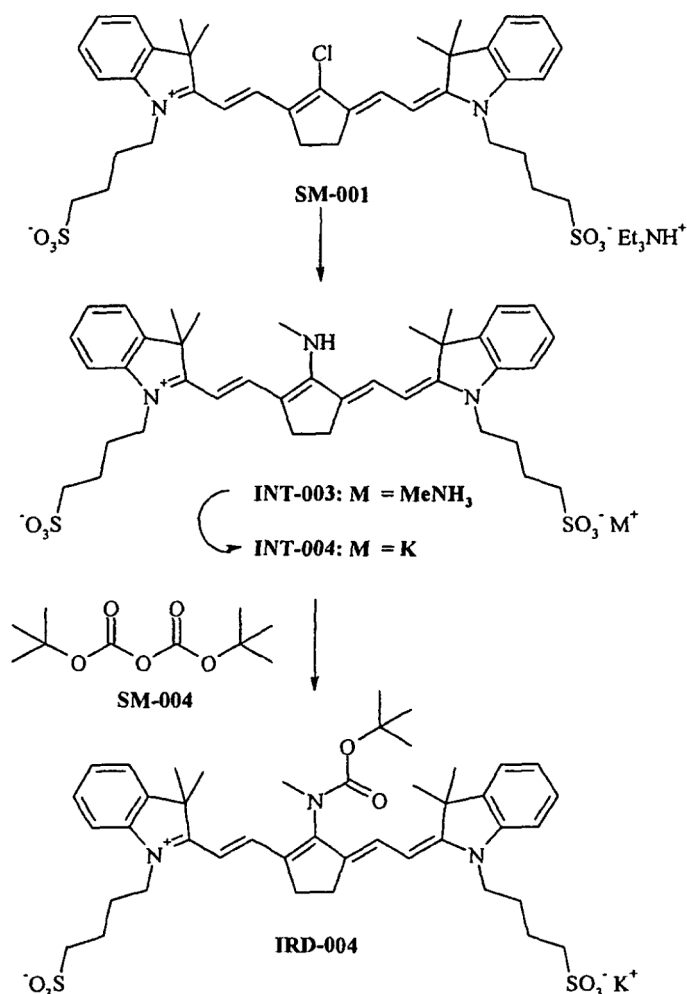
SM-001 se prepara tal y como se describe en el documento US 5 576 443. A una solución de SM-001 (203,8 g) en metanol (800 ml) a temperatura ambiente se le añade una solución 1,5 molar de NH_4OH en agua (1,0 l). Tras agitar durante 4 horas a 50 °C, se añade isopropanol (200 ml) y se enfría la mezcla de reacción durante la noche. El precipitado se filtra, se lava con isopropanol frío y se seca al aire para obtener INT-001 (160,0 g) como un polvo de color dorado.

Se disuelve INT-001 (160,0 g) en metanol (1,5 l) y se añade, a lo largo de 30 minutos y con agitación fuerte, una solución de KOH (31,5 g) en agua (62 ml). Después de agitar durante 90 minutos a temperatura ambiente, se filtra el precipitado, se lava con etanol (2 x 100 ml) sobre el filtro y se seca al aire para obtener INT-002 (160,2 g).

A una solución de INT-002 (0,732 g) en DMSO, a temperatura ambiente, se le añaden SM-004 (0,65 g) y la sal de potasio de butanol terciario (en lo sucesivo denominado KOt.Bu) (0,25 g). Después de agitar a temperatura ambiente durante 1 hora, se añade una cantidad adicional de SM-004 (0,22 g) y KOt.Bu (0,13 g) y se agita la mezcla de reacción a 40°C durante 2 horas. Después de enfriar y neutralizar con ácido acético, se vierte la mezcla de reacción en éter metil t-butilico (MTBE) (150 ml). Después de sedimentarse, se decanta la solución. El precipitado se trata con MTBE (100 ml) y se filtra para obtener IRD-003 (0,82 g). Máximo de absorción (metanol) : 788 nm.

Síntesis de IRD-004 (esquema 4):

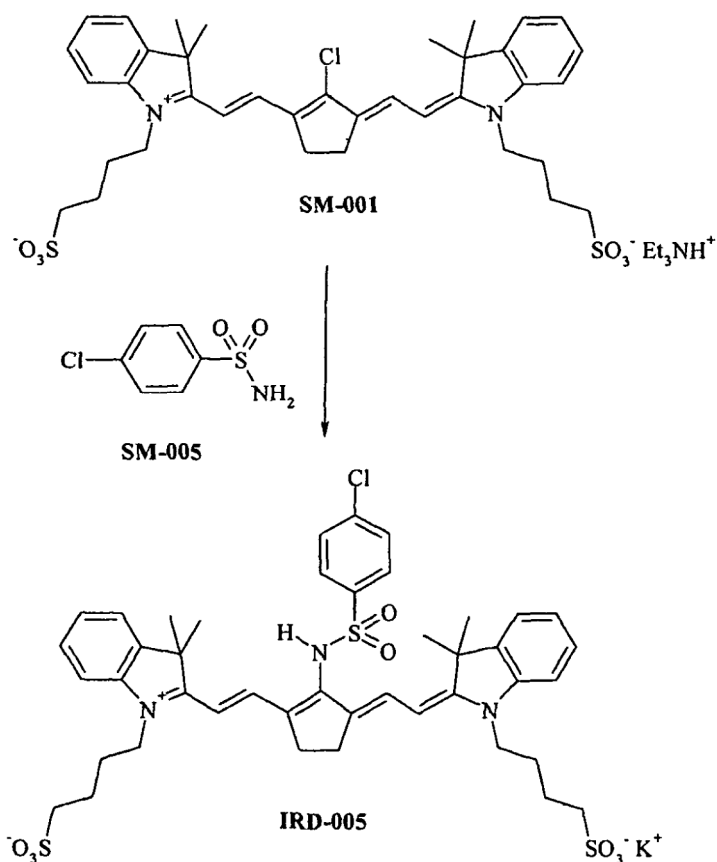
ESQUEMA 4



Se prepara SM-001 tal y como se describe en el documento US 5 576 443. A una solución de SM-001 (203,6 g) en metanol (600 ml) a temperatura ambiente, se le añade una solución al 40% en peso de metilamina en agua (200 ml). Después de agitar durante 1 hora a 40°C, se añade isopropanol (250 ml) y la mezcla de reacción se enfría a 5°C. Se filtra el precipitado, se lava con una mezcla 9/1 enfría con hielo de isopropanol y agua (2 x 100 ml) y se seca al aire, para obtener INT-003 (181,5 g). Se disuelve INT-003 (181,1 g) en metanol (1,8 l) y se añade, con agitación fuerte, una solución de KOH (41,6 g) en agua (120 ml) a lo largo de 30 minutos. Después de agitarse durante 1 hora a temperatura ambiente, se enfría la mezcla de reacción a 15°C y se filtra el precipitado, se lava con etanol frío (2 x 100 ml) sobre el filtro y se seca al aire para obtener INT-004 (160,9 g). A una suspensión de INT-004 (7,46 g) en DMSO (30 ml) se le añaden SM-004 (8,73 g) y KOt.Bu (1,35 g). Después de agitarse durante 3 días a temperatura ambiente, se enfría a 5°C, se añade ácido metanosulfónico (0,78 ml) y se hace precipitar IRD-004 con una mezcla de acetato de etilo/agua (100/1) (200 ml). Después de poner en suspensión en acetona, filtrar y secar, se obtiene IRD-004 (8,61 g). Máximo de absorción : 812 nm.

Síntesis de IRD-005 (esquema 5) :

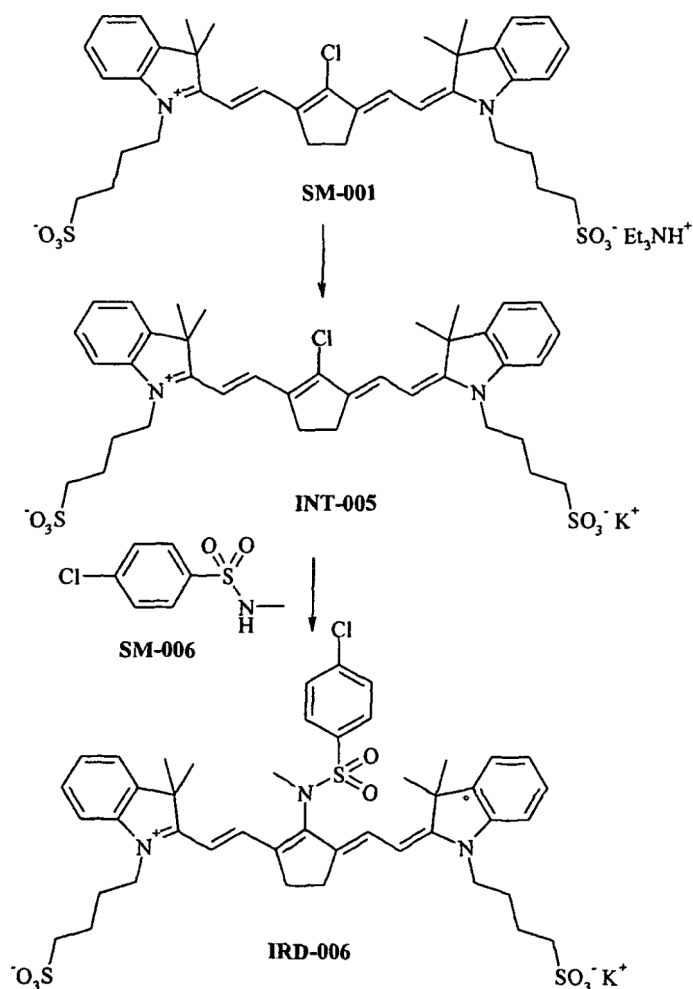
ESQUEMA 5



Se prepara SM-001 tal y como se describe en el documento US 5 576 443. A una suspensión de SM-001 (8,14 g) y SM-005 (3,03 g) en sulfolano (60 ml), a temperatura ambiente, se le añade KOt.Bu (3,36 g). Tras agitarse durante 30 minutos a 90°C, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y a la adición de ácido metanosulfónico (1,3 ml), agua (3 ml) y acetona (120 ml) se precipita IRD-005 crudo. Después de filtración, disolución en agua (20 ml) y adición de acetona se obtiene IRD-005 (500 ml) (9,24 g, que contienen $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$ como impureza). Máximo de absorción (metanol + HOAc) : 806 nm. Máximo de absorción (metanol + Et_3N) : 654 nm.

10 Síntesis de IRD-006 (esquema 6):

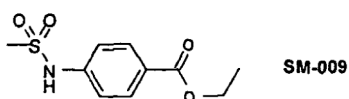
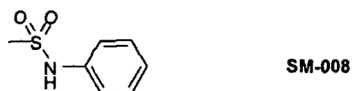
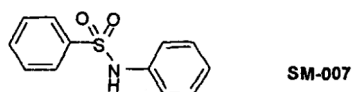
ESQUEMA 6



- Se prepara SM-001 tal y como se describe en el documento US 5 576 443. A una solución agitada de SM-001 (81,5 g) en metanol (250 ml), a temperatura ambiente, se le añade una solución de KOAc (11,8 g) en metanol (200 ml). A la adición de metanol (200 ml) y acetato de etilo (300 ml) se obtiene INT-005 crudo por filtración. Tras lavar con acetato de etilo (200 ml) y secar al vacío, se obtiene INT-005 (55 g), listo para utilizarlo en la siguiente etapa. Después de calentar una suspensión de INT-005 (5,00 g) y SM-006 (3,4 g) en sulfolano (30 ml) a 60°C, se añade KOt.Bu (3,36 g). Tras agitarse durante 30 minutos a 90°C, se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y, a la adición de agua (10 ml), ácido metanosulfónico (0,65 ml) y acetona (500 ml) se precipita IRD-006. Después de filtración se obtiene IRD-006 (6,74 g, que contienen $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$ como impureza. Máximo de absorción (metanol) : 820 nm.

Síntesis de IRD-007, IRD-008 y IRD-009:

ESQUEMA 7



La síntesis de IRD-007, IRD-008 y IRD-009 se lleva a cabo de la misma manera que la síntesis de IRD-006, excepto que se reemplaza SM-006 por SM-007, SM-008 y SM-009 (esquema 7), respectivamente.

5

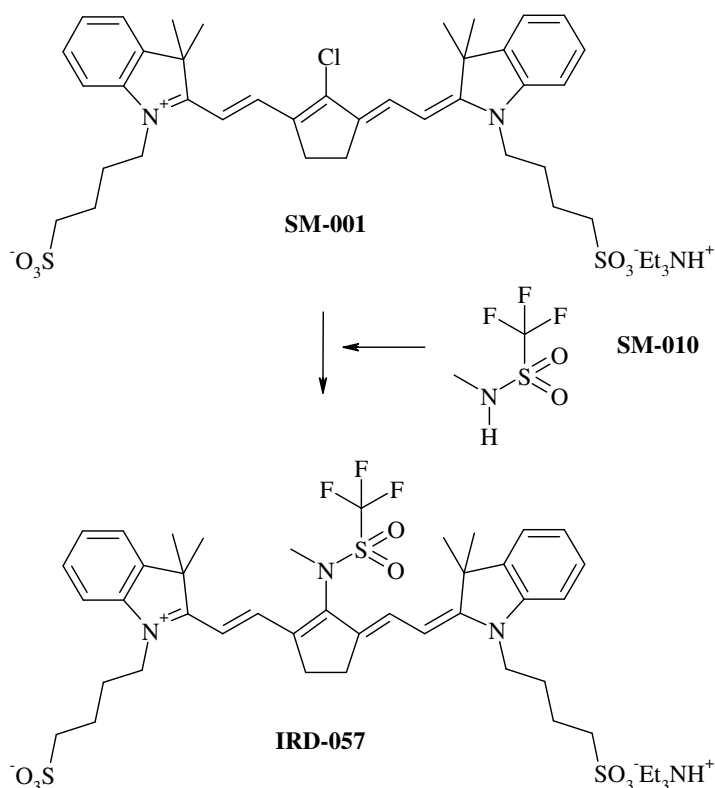
Máximo de absorción (metanol) de IRD-007 : 830 nm.

Máximo de absorción (metanol) de IRD-008 : 826 nm.

Máximo de absorción (metanol) de IRD-009 : 829 nm.

10 Síntesis de IRD-057: esquema 8

ESQUEMA 8



15

Se prepara SM-010 tal y como se describe en Tetrahedron, 50 (1994) 5579-90. Se prepara SM-001 tal y como se describe en el documento US 5 576 443. A una suspensión de SM-001 (34,2 g) y SM-010 (15 g) en acetonitrilo (100 ml) se le añaden 12,7 ml de amina de trietilo y a continuación se calienta la mezcla a lo largo de 2 horas a 80 °C. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se añade acetato de etilo (400 ml) que contiene agua (8 ml). Tras agitar durante 1 hora se aísla el IRD-057 crudo por filtración. El IRD-057 crudo se purifica por disolución en acetonitrilo (50

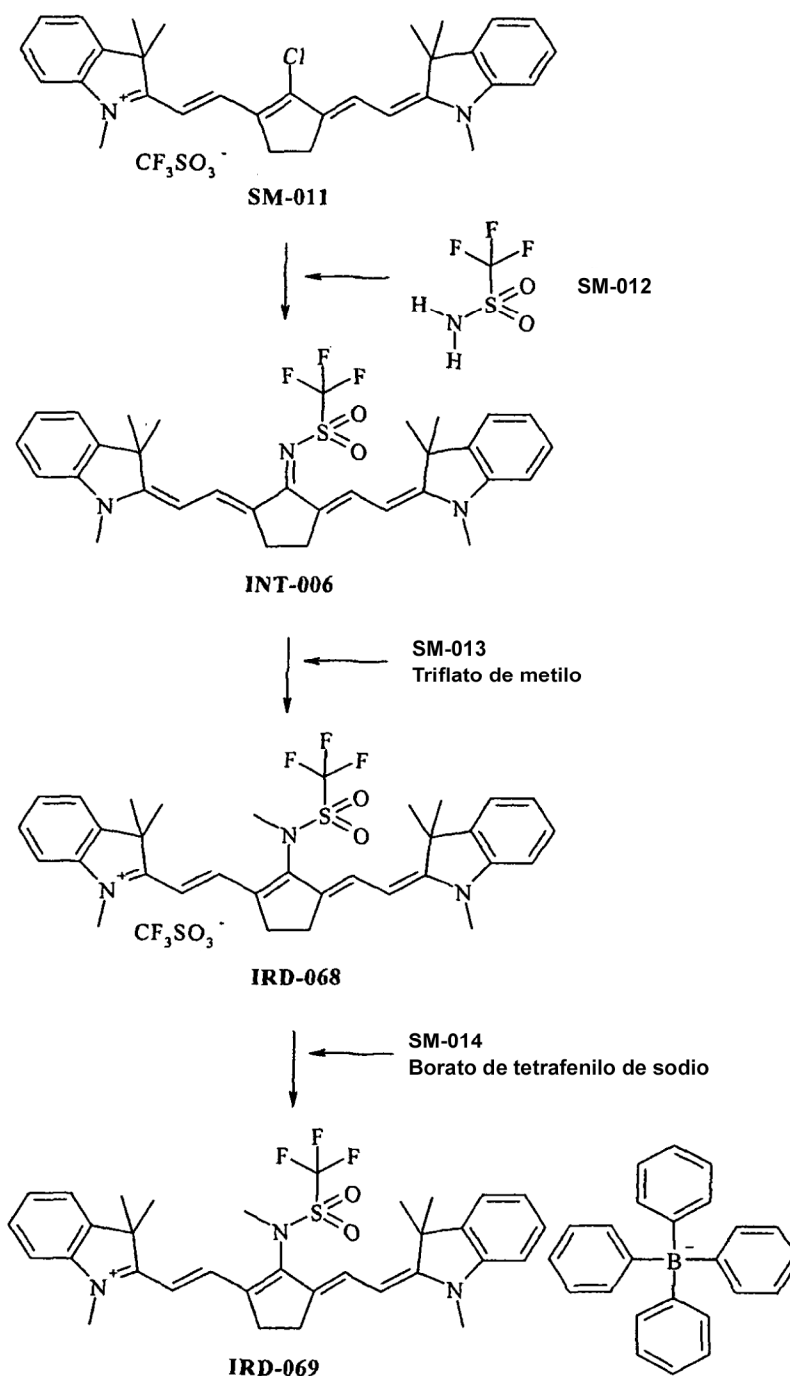
20

ml) y por precipitación con acetona (1.000 ml). Tras filtrar y secar al vacío, se obtienen 23,6 g de IRD-057 como un polvo verde.

Síntesis de IRD-068 y IRD-069 : esquema 9

5

ESQUEMA 9

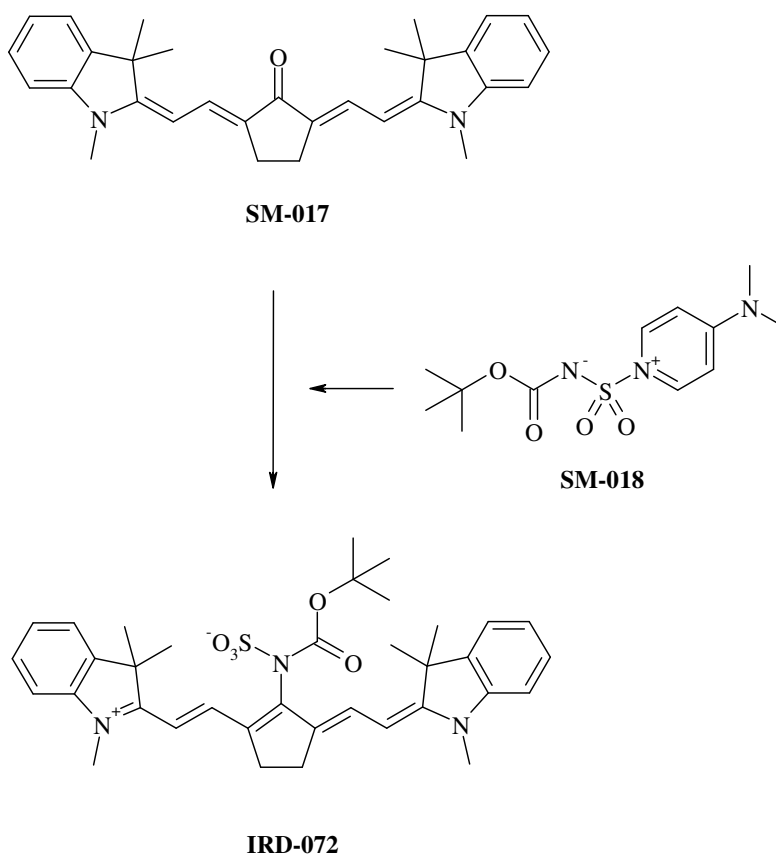


10 La síntesis de SM-011 se describe en el documento EP 0 626 427. SM-012 es comercialmente disponible a través de TCI Organic Chemicals. SM-013, triflato de metilo, está disponible comercialmente a través de Aldrich y SM-014, borato de tetrafenilo de sodio, está disponible comercialmente a través de Aldrich. A una suspensión de 30 g de SM-011 y 18 g de SM-012 en 50 ml de sulfolano a temperatura ambiente, se le añaden 13,3 ml de amina de trietilo y a continuación se calienta esta mezcla a 90 °C durante 2 horas. Tras enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente, se

añaden 200 ml de metanol al precipitado INT-006. Tras filtrar, lavar con 100 ml de metanol y secar, se obtienen 22 g de INT-006 que están sólo ligeramente contaminados con SM-001. A una solución de 21 g de INT-006 en 50 ml de cloruro de metileno se le añaden 7,1 g de SM-013 (sulfonato de trifluorometano de metilo = triflato de metilo) a temperatura ambiente. Tras 2 horas, se añaden consecutivamente 2 g de amina de trietilo y 200 de acetato de etilo al precipitado IRD-068. Tras filtrar, se purifica IRD-068 crudo por disolución en 50 ml de cloruro de metileno y por adición de 2 g de amina de trietilo y a continuación de 200 ml de acetato de etilo. Tras filtrar y secar al vacío, se obtienen 20 g de IRD-068. A una solución de 10 g de IRD-068 en 300 ml de metanol a 60°C se le añade una solución de 4,58 g de SM-014 en 100 ml de metanol. Tras enfriar hasta temperatura ambiente durante 1 hora, se filtro el precipitado IRD-069 precipitado y se purifica como sigue : lavar con 200 ml de agua/filtrar, lavar con 200 ml de metanol/ filtrar/secar al vacío. Se obtienen 11,4 de IRD-069.

Síntesis de IRD-072 : esquema 10

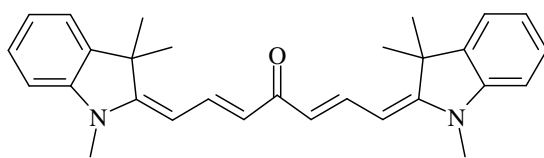
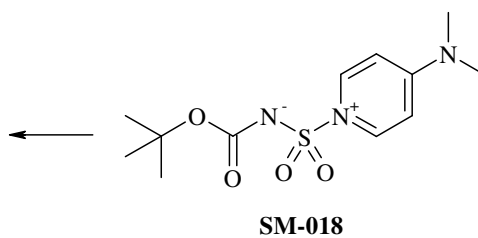
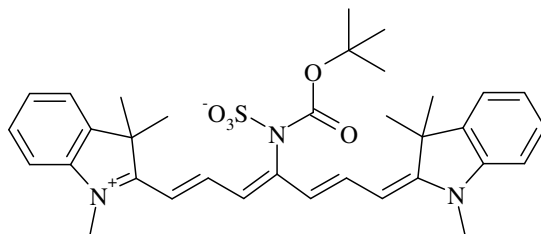
ESQUEMA 10



A una solución de 4,5 g de SM-017 (disponible comercialmente a través de Spectrum Info) en 155 ml de tolueno a 110 °C se añadieron 3,0 g de SM-018 (síntesis según Organic Letters 2001, 3(14), 2241-2243). Tras 4 horas a 110 °C se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, lo que permitió la cristalización de IRD-072. Tras lavar el polvo tres veces con 50 ml de tolueno caliente y secar al vacío, se obtuvieron 6,3 g de IRD-072 como un polvo verde.

Síntesis de IRD-083 : esquema 11

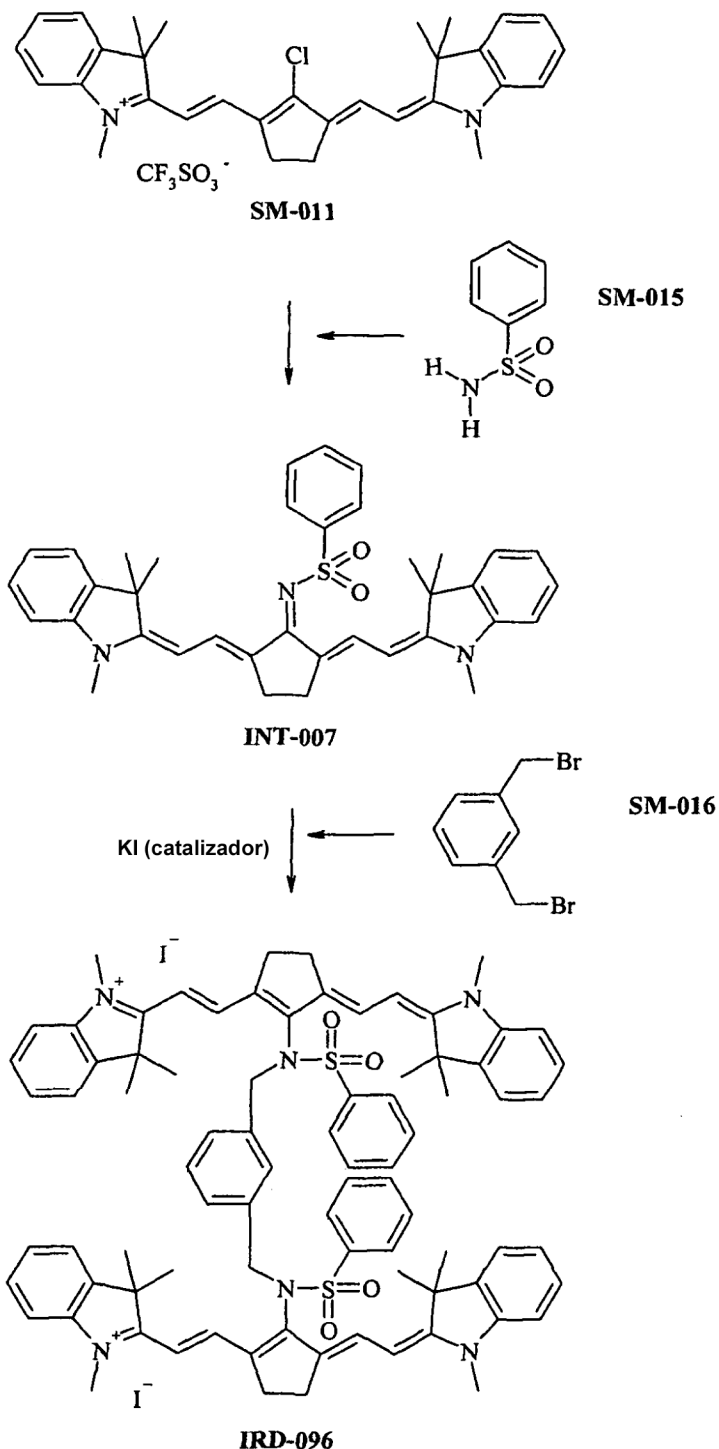
ESQUEMA 11

**SM-019****SM-018****IRD-083**

A una solución de 425 mg de SM-019 (disponible comercialmente a través de Spectrum Info) en 15,5 ml de tolueno a 110 °C se le añadieron 301 mg de SM-018 (sintetizados según Organic Letters 2001, 3(14), 2241-2243). Tras calentarse durante 2 horas a 110 °C se enfrió la mezcla de reacción a 50 °C, lo que permitió la cristalización de IRD-083. Tras lavar el polvo con 5 ml de tolueno caliente y secar al vacío, se obtienen 250 mg de IRD-083 como un polvo verde.

Síntesis de IRD-096 : esquema 12

ESQUEMA 12



Una suspensión de 50 g de SM-011 (síntesis tal y como se describe en el documento EP 0 626 427) y 31,7 g de SM-015 (disponible comercialmente a través de Aldrich) en metanol se calentó a 70 °C y a continuación se añadió una solución al 33% de metóxido de sodio en 29 g de metanol. Tras 4 horas, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. El INT-007 precipitado se filtró y se purificó como sigue : lavar con 100 ml de acetato de etilo / filtrar / lavar con 100 ml de agua / filtrar / secar al vacío. Se obtuvieron 35,1 de INT-007. A una suspensión de 1,2 g de INT-007 en 5 ml de acetonitrilo se añadieron 264 mg de SM-016. Tras calentar la mezcla de reacción durante 1 hora a 70 °C, se añadieron 332 g de yoduro de potasio. Tras 6 horas a 70 °C, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se filtró. Tras añadir 20 ml de acetato de etilo al licor madre, se precipitó IRD-071. Tras filtrar y secar al vacío, se obtuvieron 670 mg de IRD-096.

Preparación del sustrato litográfico S-01:

Se desengrasó una película de aluminio de 0,19 mm de espesor sumergiéndola en una solución acuosa que contenía 40 g/l de hidróxido de sodio a 60°C durante 8 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 2 segundos. A continuación se granuló electroquímicamente la película durante 15 segundos aplicando una corriente alterna en una solución acuosa que contenía 12 g/l de ácido clorhídrico y 38 g/l de sulfato de aluminio (18-hidrato) a una temperatura de 33°C y a una densidad de corriente de 130 A/dm². Tras enjuagarse con agua desmineralizada durante 2 segundos, la película de aluminio se decapó mediante grabado con una solución acuosa que contenía 155 g/l de ácido sulfúrico a 70°C durante 4 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada a 25°C durante 2 segundos. Seguidamente, la película se sometió a una oxidación anódica durante 13 segundos en una solución acuosa que contenía 155 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 45°C y a una densidad de corriente de 22 A/dm², y después se lavó con agua desmineralizada durante 2 segundos y se sometió a un post-tratamiento durante 10 segundos con una solución que contenía 4 g/l de ácido polivinilfosfónico a 40°C, se enjuagó con agua desmineralizada a 20°C durante 2 segundos y se secó.

El soporte resultante se caracteriza por presentar una rugosidad superficial Ra de 0,21 µm y por tener un peso de la capa de óxido de aluminio de 4,0 g/m² de Al₂O₃.

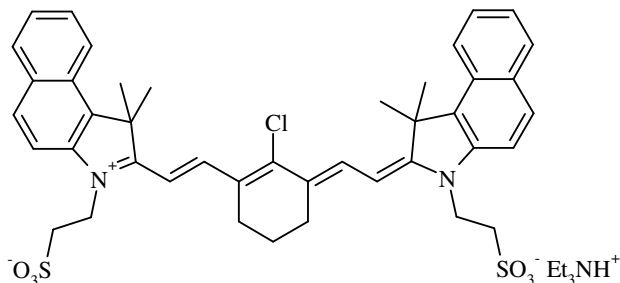
EJEMPLOS COMPARATIVOS 1 a 3 y EJEMPLOS DE LA INVENCION 1 a 18

Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-21:

Los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-21 se produjeron aplicando una solución de recubrimiento sobre el sustrato litográfico S-01 descrito anteriormente. La composición del recubrimiento se define en la Tabla 1. El pH de la solución de recubrimiento se ajustó a 3,6 antes de aplicarla. El recubrimiento se aplicó a partir de una solución acuosa. Los recubrimientos se secaron a 50 °C durante 1 minuto. Los pesos de recubrimiento de los ingredientes se indican en la Tabla 1.

Tintes IR comparativos :

CIR-01:



CIR-02:

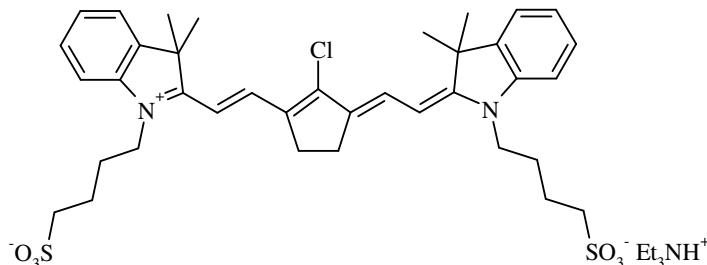


Tabla 1 : composición de precursores de plancha de impresión

Número PPP	Peso de recubrimiento PSAN (1) (g/m ²)	Tipo tinte IR	Peso de recubrimiento tinte IR (2) (mol/m ²)	Peso de recubrimiento PAA (3) (g/m ²)	Peso de recubrimiento PVA (4) (g/m ²)	Peso de recubrimiento ZONYL (5) (g/m ²)
PPP-01	0,6927	CIR-01	1,03 10 ⁻⁴	0,090	-	0,0075

PPP-02	0,6927	CIR-02	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,090	-	0,0075
PPP-03	0,6927	CIR-02	$1,10 \cdot 10^{-4}$	-	0,090	0,0075
PPP-04	0,6927	IRD-006	$0,75 \cdot 10^{-4}$	0,090	-	0,0075
PPP-05	0,6927	IRD-006	$0,75 \cdot 10^{-4}$	-	0,090	0,0075
PPP-06	0,6927	IRD-007	$0,83 \cdot 10^{-4}$	0,090	-	0,0075
PPP-07	0,6927	IRD-007	$0,83 \cdot 10^{-4}$	-	0,090	0,0075
PPP-08	0,6927	IRD-009	$0,85 \cdot 10^{-4}$	0,090	-	0,0075
PPP-09	0,6927	IRD-009	$0,85 \cdot 10^{-4}$	-	0,090	0,0075
PPP-10	0,6927	IRD-004	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,090	-	0,0075
PPP-11	0,6927	IRD-004	$1,10 \cdot 10^{-4}$	-	0,090	0,0075
PPP-12	0,6927	IRD-003	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,090	-	0,0075
PPP-13	0,6927	IRD-003	$1,10 \cdot 10^{-4}$	-	0,090	0,0075
PPP-14	0,6927	IRD-008	$0,82 \cdot 10^{-4}$	0,090	-	0,0075
PPP-15	0,6927	IRD-008	$0,82 \cdot 10^{-4}$	-	0,090	0,0075
PPP-16	0,6927	IRD-005	$0,87 \cdot 10^{-4}$	0,090	-	0,0075
PPP-17	0,6927	IRD-005	$0,87 \cdot 10^{-4}$	-	0,090	0,0075
PPP-18	0,6927	IRD-001	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,090	-	0,0075
PPP-19	0,6927	IRD-001	$1,10 \cdot 10^{-4}$	-	0,090	0,0075
PPP-20	0,6927	IRD-002	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,090	-	0,0075
PPP-21	0,6927	IRD-002	$1,10 \cdot 10^{-4}$	-	0,090	0,0075

- (1) PSAN es una dispersión de látex de un copolímero de estireno / acrilonitrilo (proporción molar : 50/50; estabilizada con un humectante aniónico; tamaño de partícula medio 61 nm; contenido en sólidos en peso : 20,58%);
- (2) el tinte IR se añade al recubrimiento como una solución o dispersión acuosa;
- (3) PAA es Glascol E15 de Allied Colloids Manufacturing Co. Ltd, un ácido poliacrílico de 15% en peso en agua;
- (4) PVA es una solución acuosa de ERKOL WX48/20, un copolímero de alcohol polivinílico / acetato de polivinilo (7,5% en peso) de ERKOL, parte del ACETEX Group;
- (5) ZONYL es Zonyl FSO100, un tensioactivo de Dupont.

Formación de imagen

La exposición de los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-11 se llevó a cabo en un Creo Trendsetter (40 W) a varias densidades de energía de exposición, es decir, 0, 125, 200, 275 y 350 mJ/cm². Se midieron los espectros de reflectancia difusa (espectros DRS) con un espectrofotómetro SHIMADZU UV-3101 PC/ISR-3100 para cada precursor de plancha en áreas expuestas a estas energías. Se calculó la densidad óptica a partir de estos espectros DRS por integración sobre el rango de longitudes de onda de 400 a 700. La diferencia entre la densidad óptica integrada sobre el área expuesta y la densidad óptica integrada sobre el área no expuesta es igual al valor de contraste como se muestra en la Tabla 2 para los Ejemplos Comparativos 1 a 3 y los Ejemplos de la Invención 1 a 8.

Para los precursores de plancha de impresión PPP-12 a PPP-21, los valores de contraste se calcularon de la misma manera para las energías de exposición de 200 a 275 mJ/cm². Estos valores se muestran en la Tabla 3 para los Ejemplos de la Invención 9 a 18.

Tabla 2 : valores de contraste de imágenes directamente visibles.

EJEMPLO número	Número PPP	Valor de contraste a 125 mJ/cm ²	Valor de contraste a 200 mJ/cm ²	Valor de contraste a 275 mJ/cm ²	Valor de contraste a 350 mJ/cm ²
Ejemplo comparativo 1	PPP-01	-5,45	-12,99	-23,28	-36,67
Ejemplo	PPP-02	-12,45	-0,31	-6,42	-10,32

comparativo 2					
Ejemplo comparativo 3	PPP-03	-11,52	-9,69	-15,33	-19,87
Ejemplo de la invención 1	PPP-04	12,60	55,69	46,36	40,68
Ejemplo de la invención 2	PPP-05	7,53	37,17	40,25	34,57
Ejemplo de la invención 3	PPP-06	21,35	66,18	55,10	49,75
Ejemplo de la invención 4	PPP-07	14,78	46,19	48,02	44,63
Ejemplo de la invención 5	PPP-08	3,88	40,89	30,68	24,07
Ejemplo de la invención 6	PPP-09	7,29	31,48	35,58	30,10
Ejemplo de la invención 7	PPP-10	16,00	46,20	26,76	17,85
Ejemplo de la invención 8	PPP-11	10,76	34,27	26,31	14,49

Tabla 3 : valores de contraste de imágenes directamente visibles.

EJEMPLO número	Número PPP	Valor de contraste a 200 mJ/cm ²	Valor de contraste a 275 mJ/cm ²
Ejemplo de la invención 9	PPP-12	23,29	24,40
Ejemplo de la invención 10	PPP-13	2,14	4,68
Ejemplo de la invención 11	PPP-14	33,84	21,86
Ejemplo de la invención 12	PPP-15	27,97	30,70
Ejemplo de la invención 13	PPP-16	38,99	46,95
Ejemplo de la invención 14	PPP-17	7,99	4,67
Ejemplo de la invención 15	PPP-18	19,25	6,66
Ejemplo de la invención 16	PPP-19	13,60	8,88
Ejemplo de la invención 17	PPP-20	18,69	0,65
Ejemplo de la invención 18	PPP-21	25,86	28,23

- 5 Un valor negativo indica que la densidad óptica en las áreas expuestas es más baja que antes de la exposición debido a la descomposición del tinte IR que resulta en el blanqueo del recubrimiento cuando se expone.

10 Un valor positivo indica un incremento de la densidad óptica visible en el área expuesta en comparación con el área no expuesta. Cuanto más alto sea este valor más alto será el contraste de la imagen directamente visible que se forma durante la exposición.

En los Ejemplos Comparativos 1 a 3 se observa un valor negativo para los tintes IR comparativos CIR-01 y CIR-02.

La disminución de la densidad óptica visual después de la exposición demuestra el proceso de blanqueo en estos Ejemplos Comparativos 1 a 3 en los que no se forma una densidad óptica sustancial durante la exposición.

A modo de ejemplo, los espectros de absorción de PPP-01 que contiene CIR-01 (tinte comparativo) y PPP-04 que contiene IRD-006 (tinte de la invención) expuestos a diferentes energías (0, 125, 200, 275 y 350 mJ/cm²) se indican en la Figura 1 y la Figura 2: la absorción por encima de aproximadamente 600 nm decrece con el aumento de la energía de exposición, pero solamente para el ejemplo de la invención, la absorción en el rango de longitudes de onda de la luz visible ha aumentado después de la exposición, lo que indica la formación de una imagen directamente visible coloreada.

EJEMPLO COMPARATIVO 4 y EJEMPLO DE LA INVENCIÓN 19

Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-22 y PPP-23 :

Los precursores de plancha de impresión PPP-22 y PPP-23 se produjeron de la misma manera que se describe anteriormente para PPP-01. Los pesos de recubrimiento de los ingredientes se indican en la Tabla 4.

Tabla 4 : composición de precursores de plancha de impresión

Número PPP	Peso de recubrimiento PSAN (1) (g/m ²)	Tipo tinte IR	Peso de recubrimiento tinte IR (2) (g/m ²)	Peso de recubrimiento PAA (3) (g/m ²)	Peso de recubrimiento ZONYL (5) (g/m ²)
PPP-22	0,60	CIR-01	0,096	0,120	0,007
PPP-23	0,60	IRD-004	0,116	0,120	0,007

(1) a (5) : véase la Tabla 1

Formación de imagen

Los precursores de plancha de impresión PPP-22 y PPP-23 se expusieron mediante una filmadora de tipo Creo S059 (energía de exposición : 100-300 mJ/cm²). En Ejemplo de la Invención 19 (para PPP-23) se observa una imagen directamente visible muy buena y pronunciada mientras que en Ejemplo Comparativo 4 (para PPP-22) era difícil observar una diferencia entre las áreas expuestas y las áreas no expuestas.

Resultados de impresión

Tras exponerse las planchas se colocaron en una prensa de impresión GTO46 (disponible a través de Heidelberg Druckmaschinen AG) y se inició un trabajo de impresión usando tinta K + E Novavit 800 Skinnex (marca registrada de BASF Drucksysteme GmbH) y una solución al 3% de FS101 (marca registrada de AGFA) en 10% de isopropanol como solución de mojado.

En el Ejemplo de la Invención 19 (para PPP-23) se observó una mejor limpieza en las áreas no expuestas de la plancha que en el Ejemplo Comparativo 4 (para PPP-22). Esto indica una adsorción más débil del tinte IR de la invención sobre la superficie hidrófila del soporte de aluminio. Se obtienen buenos resultados para las otras características de impresión litográfica de las planchas.

EJEMPLO COMPARATIVO 5 y EJEMPLOS DE LA INVENCIÓN 20 y 21

Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-24 a PPP-26:

Los precursores de plancha de impresión PPP-24 a PPP-26 se produjeron de la misma manera que se describe anteriormente para PPP-01. Los pesos de recubrimiento de los ingredientes se indican en la Tabla 5.

Tabla 5 : composición de precursores de plancha de impresión

Número PPP	Peso de recubrimiento PSAN (1) (g/m ²)	Tipo tinte IR	Peso de recubrimiento tinte IR (2) (g/m ²)	Peso de recubrimiento PAA (3) (g/m ²)	Peso de recubrimiento ZONYL (5) (g/m ²)
PPP-24	0,59	CIR-01	0,1	0,12	0,01
PPP-25	0,59	IRD-004	0,11	0,12	0,01

PPP-26	0,59	IRD-007	0,12	0,12	0,01
--------	------	---------	------	------	------

(1) a (5) : véase la Tabla 1

Formación de imagen

Los precursores de plancha de impresión PPP-24 a PPP-26 se expusieron mediante una filmadora de tipo Creo TH5850 (40 W) a energías de exposición que variaban entre 150 y 300 mJ/cm². Los valores del contraste de estas imágenes directamente visibles se han calculado a partir de los espectros DRS como se describe en el Ejemplo de la Invención 1 y se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6 : valores de contraste de imágenes directamente visibles.

EJEMPLO número	Número PPP	Valor de contraste a 150 mJ/cm ²	Valor de contraste a 200 mJ/cm ²	Valor de contraste a 250 mJ/cm ²	Valor de contraste a 300 mJ/cm ²
Ejemplo comparativo 5	PPP-24	-13,57	-21,09	-22,58	-21,77
Ejemplo de la invención 20	PPP-25	14,77	21,60	22,26	27,35
Ejemplo de la invención 21	PPP-26	6,70	21,91	32,16	39,14

Los valores de contraste positivos para el Ejemplo de la Invención 20 (para PPP-25) y el Ejemplo de la Invención 21 (para PPP-26) demuestran una imagen directamente visible muy buena y pronunciada. Los valores de contraste negativos para el Ejemplo Comparativo 5 (para PPP-24) demuestran la diferenciación débil entre las áreas expuestas y las áreas no expuestas.

Resultados de impresión

Tras exponerse las planchas se colocaron en una prensa de impresión GTO46 (disponible a través de Heidelberg Druckmaschinen AG) y se inició un trabajo de impresión usando tinta K + E Novavit 800 Skinex (marca registrada de BASF Drucksysteme GmbH) y una solución al 3% de FS101 (marca registrada de AGFA) en 10% de isopropanol como solución de mojado.

En el Ejemplo de la Invención 20 (para PPP-25) y el Ejemplo de la Invención 21 (para PPP-26) se observó una mejor limpieza en las áreas no expuestas de la plancha que en el Ejemplo Comparativo 5 (para PPP-24). Esto indica una adsorción más débil del tinte IR de la invención sobre la superficie hidrófila del soporte de aluminio. Se obtienen buenos resultados para las otras características de impresión litográfica de las planchas.

EJEMPLO COMPARATIVO 6 y EJEMPLOS DE LA INVENCION 22 y 24

Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-27 a PPP-30 :

Los precursores de plancha de impresión PPP-27 a PPP-30 se produjeron de la misma manera que se describe anteriormente para PPP-01. La plancha PPP-28 contiene, además de un tinte IR comparativo, una Cu-ftalocianina (CD-01) como tinte de contraste que es capaz de formar un contraste visual después del procesamiento. Los pesos de recubrimiento de los ingredientes se indican en la Tabla 7.

Tabla 7 : composición de precursores de plancha de impresión

Número PPP	Peso de recubrimiento PSAN (1) (g/m ²)	Tipo tinte IR	Peso de recubrimiento tinte IR (2) (g/m ²)	Peso de recubrimiento CD-01 (g/m ²)	Peso de recubrimiento PAA (3) (g/m ²)	Peso de recubrimiento ZONYL (5) (g/m ²)
PPP-27	0,62	CIR-01	0,08	-	0,08	0,01
PPP-28	0,62	CIR-01	0,08	0,02	0,08	0,01
PPP-29	0,62	IRD-004	0,09	-	0,08	0,01
PPP-30	0,62	IRD-007	0,10	-	0,08	0,01

(1) a (5) : véase la Tabla 1

CD-01 es un tinte de contraste basado en Cu-ftalocianina de Cabot Corporation, una dispersión acuosa al 15% en peso.

Formación de imagen

Los precursores de plancha de impresión PPP-27 a PPP-30 se expusieron mediante una filmadora de tipo Creo TH5850 (40 W) a energías de exposición que variaban entre 150 y 300 mJ/cm². Los valores de contraste de estas imágenes directamente visibles se han calculado a partir de los espectros DRS como se describe en el Ejemplo de la Invención 1 y se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8 : valores de contraste de imágenes directamente visibles.

EJEMPLO número	Número PPP	Valor de contraste a 50 mJ/cm ²	Valor de contraste a 200 mJ/cm ²	Valor de contraste a 250 mJ/cm ²	Valor de contraste a 300 mJ/cm ²
Ejemplo comparativo 6	PPP-27	-9,38	-13,81	-16,99	-16,79
Ejemplo comparativo 7	PPP-28	-8,54	-12,35	-14,34	-12,14
Ejemplo de la invención 22	PPP-29	13,67	27,59	35,19	33,05
Ejemplo de la invención 23	PPP-30	12,22	30,17	37,42	36,28

Los valores de contraste positivos para el Ejemplo de la Invención 22 (para PPP-29) y el Ejemplo de la Invención 23 (para PPP-30) demuestran una imagen directamente visible muy buena y pronunciada. Los valores de contraste negativos para el Ejemplo Comparativo 6 (para PPP-27) demuestran la diferenciación débil entre las áreas expuestas y las áreas no expuestas. La presencia del tinte de contraste CD-01 (Cu-ftalocianina) no da lugar tampoco a un incremento del valor de contraste durante una exposición como se demuestra en el Ejemplo 7 Comparativo (para PPP-28).

Procesamiento

Tras exponerse, los precursores de plancha de impresión se revelaron en una unidad de engomado, utilizando Agfa RC5230 (marca registrada de AGFA) como solución de engomado. La solución RC520 es una solución acuosa del agente tensioactivo DOWFAX 382, disponible comercialmente a través de DOW CHEMICAL, en una concentración de 39,3 g/l, ácido cítrico.1H₂O en una concentración de 9,8 g/l y citrato trisódico.2H₂O en una concentración de 32,6 g/l, y la solución de RC520 tiene un valor de pH de aproximadamente 5.

En la etapa de revelado, se retiran del soporte las áreas no expuestas revelando así la superficie hidrófila del soporte de aluminio mientras que las áreas expuestas permanecen sobre la plancha. Después de esto procesamiento en húmedo se midieron los espectros DRS de las áreas expuestas y no expuestas a partir de estos espectros y se integró la absorción sobre el rango de longitudes de onda entre 400 y 700 nm. El valor de contraste tras el procesamiento se define como la diferencia entre el valor integrado del área expuesta y del área no expuesta. Estos valores de contraste, que son diferentes de los valores de contraste de las imágenes directamente visibles, se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9 : valores de contraste tras el procesamiento.

EJEMPLO número	Número PPP	Valor de contraste tras procesamiento a 150 mJ/cm ²	Valor de contraste tras procesamiento a 200 mJ/cm ²	Valor de contraste tras procesamiento a 250 mJ/cm ²	Valor de contraste tras procesamiento a 300 mJ/cm ²
Ejemplo comparativo 6	PPP-27	36,33	33,10	32,31	30,34
Ejemplo comparativo 7	PPP-28	66,85	65,94	63,88	60,77
Ejemplo de la	PPP-29	95,03	110,57	109,23	100,83

invención 22					
Ejemplo de la invención 23	PPP-30	62,89	80,78	83,17	81,86

Tras procesarse se retira la capa de recubrimiento de las áreas no expuestas, revelando así la superficie hidrófila del soporte de aluminio, mientras que, en el área expuesta, el recubrimiento permanece en la plancha. Para el Ejemplo Comparativo 6 (PPP-27) estos valores varían entre 30 y 36 que pueden considerarse como un contraste débil después del procesamiento.

Con el fin de aumentar este contraste, se añade, típicamente, un tinte de contraste (por ejemplo CD-01) a la composición de recubrimiento (PPP-28) lo que resulta en un buen valor de contraste que varía entre 60 y 66 como se demuestra en el Ejemplo Comparativo 7.

En los Ejemplos de la Invención 22 y 23, que comprenden los tintes IR de la presente invención, se obtienen valores de contraste que varían entre aproximadamente 80, o incluso aproximadamente 100, a 110 como se muestra en la Tabla 9. Esto representa claramente una ventaja adicional de los tintes IR de la presente invención además del contraste mejorado de las imágenes directamente visibles como se muestra en la Tabla 8.

Resultados de impresión

Las planchas se colocaron en una prensa de impresión GTO46 (disponible a través de Heidelberger Druckmaschinen AG) y se inició un trabajo de impresión usando tinta K + E Novavit 800 Skinnex (marca registrada de BASF Drucksysteme GmbH) y una solución al 3% de FS101 (marca registrada de AGFA) en 10% de isopropanol como solución de mojado. Se obtienen buenos resultados con las planchas.

EJEMPLO COMPARATIVO 8 y EJEMPLO DE LA INVENCION 24

Preparación del sustrato litográfico S-02 :

Se desengrasó un soporte de aluminio de 0,28 mm de grueso rociándolo con una solución acuosa que contenía 34 g/l de hidróxido de sodio, a 70°C, durante 5,9 segundos y enjuagándolo a temperatura ambiente durante 3,6 segundos con una solución que contenía 12,4 g/l de ácido clorhídrico y 9 g/l de ácido sulfúrico.

A continuación, se granuló electroquímicamente el soporte de aluminio aplicando una corriente alterna en una solución acuosa que contenía 12,4 g/l de ácido clorhídrico y 9 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 37°C y a una densidad de carga de anodizado de 54.500 Coulomb/m². A continuación se grabó químicamente el soporte con una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a 80°C durante 4,8 segundos y se enjuagó con agua a temperatura ambiente durante 3,6 segundos.

Después de la etapa de grabado químico, se sometió el soporte durante 4,6 segundos a una oxidación anódica en una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico y 10 g/l de sulfato de aluminio a una temperatura de 57°C y una densidad de corriente de 2500 A/m². A continuación se lavó el soporte anodizado con agua a temperatura ambiente durante 3,6 segundos y se secó a 55°C durante 5,3 segundos.

A continuación se sometió el soporte a un tratamiento post-anódico con 2,2 g/l de ácido polivinilfosfónico durante 4,2 segundos y a 70°C y se enjuagó con agua durante 1,2 segundos a temperatura ambiente.

El soporte obtenido se procesó con un revelador TD6000 (marca registrada de AGFA) a 25°C durante 25 segundos para separar el tratamiento post-anódico y a continuación se enjuagó con agua. A continuación se engomó el sustrato con RC795 (marca registrada de AGFA).

El soporte de aluminio granulado y anodizado se lavó con agua y se secó a 40°C durante 15 minutos.

Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-31 y PPP-32 :

Los precursores de plancha de impresión PPP-31 y PPP-32 se produjeron aplicando una solución de 0,67 g de tinte IR en 100 ml de etanol, mediante un rascador, en un espesor húmedo de 30 µm sobre el sustrato litográfico S-02 descrito anteriormente. Tras secar, los pesos de recubrimiento de los ingredientes se indican en la Tabla 10.

CIR-03:

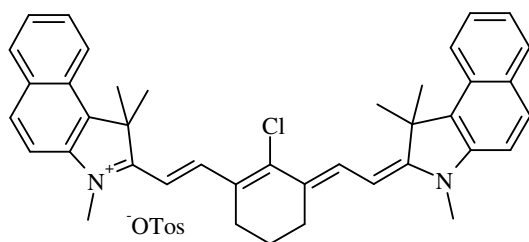


Tabla 10 : composición de precursores de plancha de impresión

Número PPP	Tipo tinte IR	Peso de recubrimiento tinte IR (2) (g/m ²)
PPP-31	CIR-03	0,67
PPP-32	IRD-004	0,67

5

Formación de imagen

Los precursores de plancha de impresión PP-31 y PPP-32 se expusieron a 830 nm con un diodo de láser IR. Las densidades de energía varían entre 357 y 1000 mJ/cm² como se indica en la Tabla 11 (ajustes diferentes para la energía de láser y la velocidad del tambor).

10

Tabla 11 : densidades de energía de láser aplicadas.

Potencia de láser (mW)	Velocidad del tambor (m/s)	Paso ("pitch") (μm)	Densidad de energía de láser (mJ/cm ²)
200	8	7	357
280	8	7	500
140	4	7	500
200	4	7	714
280	4	7	1000

15

En el Ejemplo 24 de la Invención (para PPP-32) se observa una imagen directamente visible muy buena y pronunciada, es decir, las áreas expuestas eran de color azul oscuro en oposición al color del fondo verde claro de las áreas no expuestas. En el Ejemplo Comparativo 8 (para PPP-31) el tinte IR en las áreas expuestas está blanqueado con lo que resulta una imagen visual débil.

20

Resultados de impresión

Tras exponerse, las planchas se colocaron en una prensa de impresión ABDick 360 y se inició un trabajo de impresión usando tinta Van Son 167 (marca registrada de VAN SON) y Rotamatic (disponible a través de UNIGRAFICA GmbH) como solución de mojado. Se usó una mantilla de caucho comprimible y se produjeron impresiones sobre papel de 80 g. Se observaron imágenes impresas positivas para ambas planchas.

25

EJEMPLO DE LA INVENCION 25

Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-33 :

30

La composición se preparó (ppp = partes por peso, % en peso = porcentaje en peso) mezclando los componentes especificados en la Tabla 12. La solución se aplicó recubriendo una lámina de aluminio granulada y anodizada electroquímicamente, cuya superficie se había hecho hidrófila por tratamiento con una solución acuosa de ácido polivinilfosfónico (peso de la capa de óxido de aluminio : 3 g/m²) y se secó durante 1 minuto a 120°C (horno de circulación).

35

Tabla 12 : composición de la capa fotosensible

Composición (g)	PPP-33
KL 7177 (1)	3,875
CIR-03	0,2003
Triazina BU1549 (2)	6,0
FST426R (3)	1,875
Edaplan LA411 (4)	0,3375
Dowanol PM (5)	34,87
Espesor seco (g/m ²)	1,50

(1) KL 7177 es una solución que contiene 32,4% en peso de un copolímero de metacrilato de metilo / ácido metacrílico (proporción en peso 4:1; número de ácido : 110 mg KOH/g) en 2-butanona (viscosidad : 105 mm²/s a 25 °C),

(2) Triazina BU1549 es 2-[1,1'-bifenil]-4-il-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina de Clariant,

(3) FST426R es una solución en 2-butanona que contiene un 88,2% en peso de un producto de reacción de 1 mol de 2,2,4-trimetilhexametildisocianato y 2 moles de hidroxietilmetacrilato (viscosidad : 3,30 mm²/s a 25 °C),

(4) Edaplan LA411 es un tensioactivo (solución al 1% en Dowanol PM[®], marca registrada de Dow Chemical Company), obtenido a través de Münzing Chemie,

(5) Dowanol PM es monometiléter de propilenglicol, obtenido a través de Dow Chemical.

La capa fotosensible se recubrió con una solución acuosa de la composición definida en la Tabla 13 y se secó a 110°C durante 2 minutos. La capa superficial protectora así formada tenía un espesor seco de 2,0 g/m².

Tabla 13 : composición de la solución de la capa superficial

Componente	Partes por peso (g)
Alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis del 88%, viscosidad de 4 mPa·s en una solución de 4% en peso a 20 °C)	17,03
Alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis del 88%, viscosidad de 8 mPa·s en una solución de 4% en peso a 20 °C)	7,43
Alcohol polivinílico totalmente hidrolizado (grado de hidrólisis del 98%, viscosidad de 6 mPa·s en una solución de 4% en peso a 20 °C)	14,87
Acticide LA1206 (1)	0,26
Metolat FC 355 (2)	0,38
IRD-004	3,42
Lutensol A8 (90%) (3)	0,032
Agua	982,1

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

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

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

Formación de imagen

Tras secar la capa superficial, se filmaron las planchas mediante un láser IR Creo Trendsetter (830 nm) a 275 mJ/cm². En el Ejemplo de la Invención 25 (para PPP-33) se observa una imagen directamente visible muy buena y pronunciada, es decir, las áreas expuestas eran azul oscuro en oposición al color del fondo verde pálido de las áreas no expuestas. Esto también queda ilustrado en la Tabla 14 por la densidad óptica, medida mediante un densitómetro Gretag/Macbeth D19C, comercializado por Gretag-Macbeth AG, en las áreas expuestas y no expuestas, utilizando los ajustes cian (OD-cian) y negro (OD-negro) y utilizando el soporte no recubierto como referencia.

Tabla 14 : valores de densidad óptica

EJEMPLO número	OD-cian área no expuesta	OD-cian área expuesta	OD-negro área no expuesta	OD-negro área expuesta
----------------	--------------------------	-----------------------	---------------------------	------------------------

Ejemplo de la invención 25	0,83	1,24	0,37	0,68
----------------------------	------	------	------	------

EJEMPLOS DE LA INVENCION 26 y 27

Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-34 y 35 :

- 5 La composición se preparó (ppp = partes por peso, % en peso = porcentaje en peso) mezclando los componentes especificados en la Tabla 15. Las soluciones se aplicaron recubriendo láminas de aluminio granuladas y anodizadas electroquímicamente, cuya superficie se había hecho hidrófila por tratamiento con una solución acuosa de ácido polivinilfosfónico (peso de la capa de óxido de aluminio : 3 g/m²) y se secó durante 1 minuto a 120°C (horno de circulación).

Tabla 15 : composición de la capa fotosensible

Composición (g)	PPP-34	PPP-35
KL 7177 (1)	3,750	3,750
IRD-025	0,3438	
IRD-024		0,3438
Triazina BU1549 (2)	0,2063	0,2063
FST426R (3)	1,875	1,875
Edaplan LA411 (4)	0,3375	0,3375
Dowanol PM (5)	36,25	36,25
Espesor seco (g/m ²)	1,50	1,50

- 15 (1) a (5) : véase la Tabla 12

La capa fotosensible se recubrió con una solución acuosa de la composición definida en la Tabla 16 y se secó a 110°C durante 2 minutos. La capa superficial protectora así formada tenía un espesor seco de 2,0 g/m².

- 20 Tabla 16 : composición de la solución superficial

Componente	Partes por peso (g)
Alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis del 88%, viscosidad de 4 mPa·s en una solución de 4% en peso a 20 °C)	17,03
Alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis del 88%, viscosidad de 8 mPa·s en una solución de 4% en peso a 20 °C)	7,43
Alcohol polivinílico totalmente hidrolizado (grado de hidrólisis del 98%, viscosidad de 6 mPa·s en una solución de 4% en peso a 20 °C)	14,87
Acticide LA1206 (1)	0,26
Metolat FC 355 (2)	0,38
Lutensol A8 (90%) (3)	0,032
Agua	960

- (1) a (3): véase la Tabla 13

- 25 Formación de imagen

- 30 Tras secar la capa superficial, se filmaron las planchas mediante un láser IR Creo Trendsetter (830 nm) a 275 mJ/cm². En el Ejemplo de la Invención 26 (para PPP-34) se observa una imagen directamente visible muy buena y pronunciada, es decir, las áreas expuestas eran azul oscuro en oposición al color del fondo verde de las áreas no expuestas. Esto también queda ilustrado en la Tabla 17 por la densidad óptica, medida mediante un densitómetro Gretag/Macbeth D19C, comercializado por Gretag-Macbeth AG, en las áreas expuestas y no expuestas, utilizando

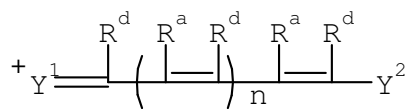
los ajustes cian (OD-cian) y negro (OD-negro) y utilizando el soporte no recubierto como referencia.

Tabla 17 : valores de densidad óptica

EJEMPLO número	OD-cian área no expuesta	OD-cian área expuesta	OD-negro área no expuesta	OD-negro área expuesta
Ejemplo de la invención 26	1,02	1,45	0,50	0,83
Ejemplo de la invención 27	0,92	1,52	0,45	0,94

REIVINDICACIONES

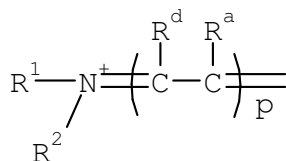
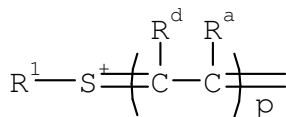
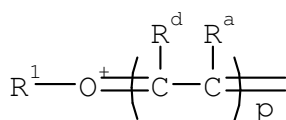
1. Precursor de plancha de impresión litográfica termosensible que comprende un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto con una capa hidrófila y un recubrimiento aplicado sobre el soporte, caracterizado porque dicho recubrimiento contiene un tinte IR según la fórmula I



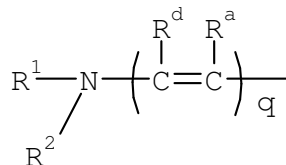
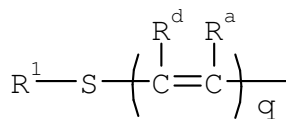
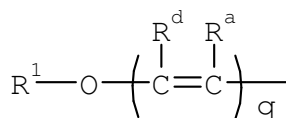
Fórmula I

en la que

$^+Y^1$ = se representa por una de las siguientes estructuras :



Y^2 = se representa por una de las siguientes estructuras :



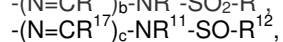
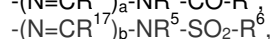
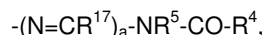
n es 0, 1, 2 ó 3,

cada uno de p y q es 0, 1 ó 2,

R^1 y R^2 representan independientemente un grupo hidrocarburo opcionalmente sustituido, o en las que dos de dichos grupos R^1 , R^2 , R^d o R^a comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar una estructura cíclica,

caracterizado porque

al menos uno de los grupos R^d se selecciona de la lista que consta de :



$-\text{SO}_2-\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ y
 $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CR}^7(\text{H})_{1-d}(\text{R}^8)_d-\text{NR}^9-\text{COOR}^{18}$,

en las que

a, b, c y d representan independientemente 0 ó 1;

R^{17} representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido o en las que R^{17} y R^5 , R^{17} y R^{11} comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar una estructura cíclica,

R^4 representa $-\text{OR}^{10}$, $-\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$ o $-\text{CF}_3$,

en la que R^{10} es un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido o un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente ramificado,

R^{13} y R^{14} representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, o en la que R^{13} y R^{14} comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar una estructura cíclica,

R^6 representa un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, $-\text{OR}^{10}$, $-\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$ o $-\text{CF}_3$,

R^5 representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido, un grupo SO_3^- , un grupo $-\text{COOR}^{18}$ o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, o en las que R^5 junto con al menos uno de los grupos R^{10} , R^{13} y R^{14} comprenden los átomos necesarios para formar una estructura cíclica,

R^{11} , R^{15} y R^{16} representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, o en las que R^{15} y R^{16} comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar una estructura cíclica,

R^{12} representa un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido,

R^7 y R^9 representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido,

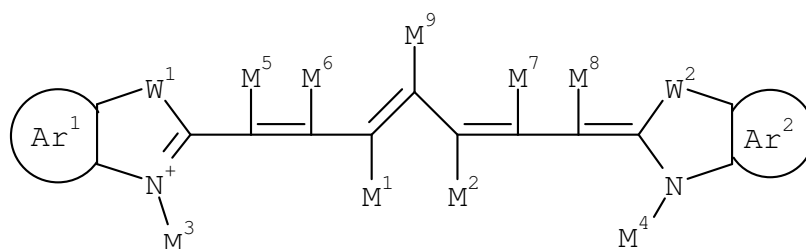
R^8 representa $-\text{COO}^-$ o $-\text{COOR}^{8'}$ en la que $\text{R}^{8'}$ representa un átomo de hidrógeno, un catión de metal alcalino, un ión de amonio o un ión de amonio de mono-, di-, tri- o tetraalquilo,

R^{18} representa un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido o un grupo hidrocarburo alifático α -ramificado,

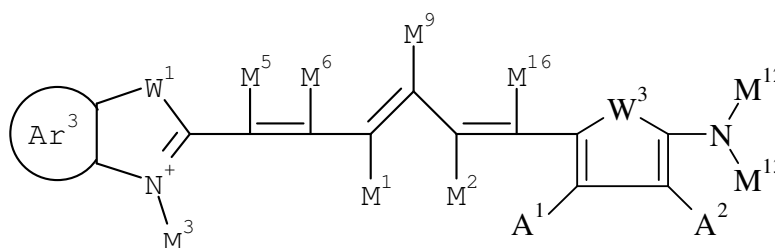
y en la que el grupo R^a y otros grupos R^d se representan independientemente por un grupo seleccionado de la lista que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, $-\text{R}^e$, $-\text{OR}^f$, $-\text{SR}^g$ y $-\text{NR}^u\text{R}^v$, en las que R^e , R^f , R^g , R^u y R^v representan independientemente un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido,

uno o más contra-iones con el fin de obtener una molécula eléctricamente neutra.

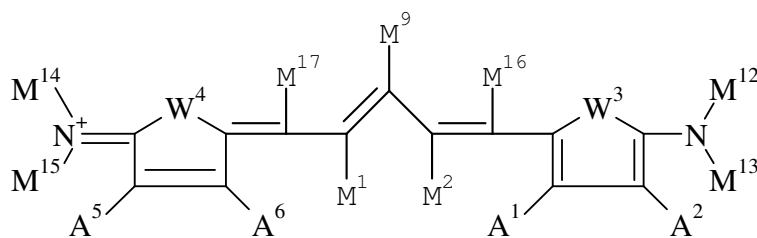
2. Precursor de plancha de impresión según la reivindicación 1, en el que dicho tinte IR tiene la estructura según la fórmula II, III ó IV :



Fórmula II



Fórmula III



Fórmula IV

en las que

Ar^1 , Ar^2 y Ar^3 representan independientemente un grupo hidrocarburo aromático opcionalmente sustituido o un grupo hidrocarburo aromático que comprende un anillo de benceno condensado opcionalmente sustituido, W^1 y W^2 representan independientemente un átomo de azufre o un grupo $-CM^{10}M^{11}$ en el que M^{10} y M^{11} representan independientemente un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, o en el que M^{10} y M^{11} comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar una estructura cíclica,

M^1 y M^2 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o en las que M^1 y M^2 comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar una estructura cíclica opcionalmente sustituida,

M^3 y M^4 representan independientemente un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido,

M^5 , M^6 , M^7 , M^8 , M^{16} y M^{17} representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido,

W^3 representa un átomo de azufre o un grupo $-C(A^3)=C(A^4)-$,

M^{12} y M^{13} representan independientemente un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, o en las que dos de dichos grupos M^{12} , M^{13} , A^2 o A^4 comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar al menos una estructura cíclica,

W^4 representa un átomo de azufre o un grupo $-C(A^7)=C(A^8)-$,

A^1 a A^8 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido o en las que cada uno de A^1 y A^2 , A^3 y A^4 , A^5 y A^6 , o, A^7 y A^8 , comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar una estructura cíclica,

M^{14} y M^{15} representan independientemente un grupo hidrocarburo alifático opcionalmente sustituido o un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido, o en las que dos de dichos grupos M^{14} , M^{15} , A^5 o A^7 comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar al menos una estructura cíclica, y

M^9 representa un grupo R^d seleccionado de la lista que consta de :

$-(N=CR^{17})_a-NR^5-CO-R^4$,

$-(N=CR^{17})_b-NR^5-SO_2-R^6$,

$-(N=CR^{17})_c-NR^{11}-SO-R^{12}$,

$-SO_2-NR^{16}R^{16}$ y

$-S-CH_2-CR^7(H)_{1-d}(R^8)_d-NR^9-COOR^{18}$,

en las que a, b, c, d, R^{17} , R^5 , R^4 , R^6 , R^{11} , R^{12} , R^{15} , R^{16} , R^7 , R^8 , R^9 y R^{18} tienen el mismo significado que se ha definido en la reivindicación 1,

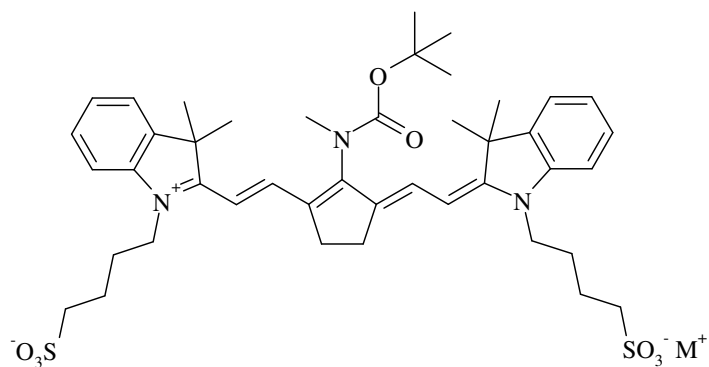
uno o más contra-iones con el fin de obtener una molécula eléctricamente neutra.

3. Precursor de plancha de impresión según la reivindicación 2, en el que M^1 y M^2 comprenden conjuntamente los átomos necesarios para formar un anillo de 5 ó 6 miembros opcionalmente sustituido.

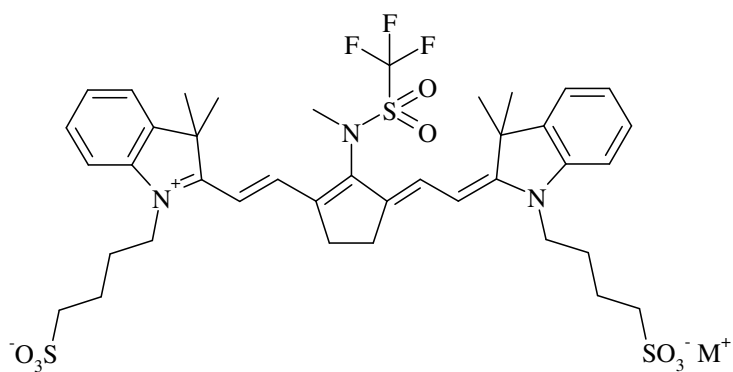
4. Precursor de plancha de impresión según la reivindicación 2 ó 3, en el que dicho tinte IR según la fórmula II, III ó IV tiene al menos un grupo aniónico o grupo ácido seleccionado de la lista que consta de los grupos $-CO_2H$, $-CONHSO_2R^h$, $-SO_2NHCO_2R^l$, $-SO_2NHSO_2R^l$, $-PO_3H_2$, $-OPO_3H_2$, $-OSO_3H$, $-SO_3H$ o $-S-SO_3H$ o sus sales correspondientes, en los que R^h , R^l y R^l representan independientemente un grupo arilo o un grupo alquilo.

5. Precursor de plancha de impresión según la reivindicación 4, en el que cada uno de los grupos hidrocarburo alifáticos de M^3 , M^4 , M^{12} o M^{15} de dicho tinte IR está sustituido terminalmente con al menos uno de dichos grupos aniónicos o grupos ácidos.

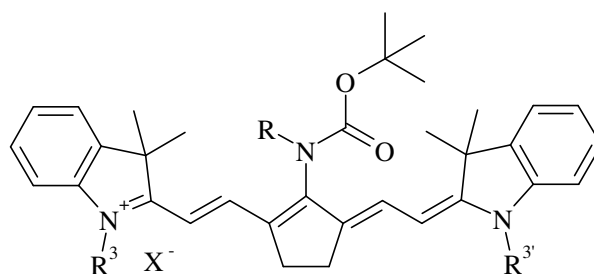
6. Precursor de plancha de impresión según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho tinte IR tiene una estructura según la fórmula V-a, V-b, V-c ó V-d :



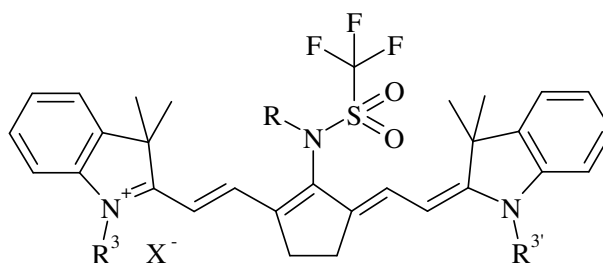
Fórmula V-a



Fórmula V-b



Fórmula V-c



Fórmula V-d

en las que

$M^+ = Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+$ o $R^1R^2R^3NH^+$ en los que R^1 , R^2 y R^3 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido o un grupo arilo opcionalmente sustituido,

X^- = un átomo de halógeno, sulfonato, perfluorosulfonato o arilsulfonato,

R^3 y R^3 representan un grupo metilo o etilo.

7. Precursor termosensible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho recubrimiento comprende una composición fotopolimerizable.
- 5 8. Precursor termosensible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho recubrimiento comprende partículas de un polímero termoplástico dispersadas en un aglutinante hidrófilo.
9. Precursor termosensible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho recubrimiento comprende un polímero conmutable que es capaz de conmutar la polaridad de la superficie del recubrimiento durante una irradiación a luz IR o calentamiento desde hidrófilo a hidrófobo o desde hidrófobo a hidrófilo.
- 10 10. Precursor termosensible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho recubrimiento comprende un polímero que es soluble en solución alcalina y un compuesto inhibidor de la solubilidad que reduce la solubilidad del recubrimiento en la solución alcalina, y en el que, al irradiarse con IR o al calentarse, dicho recubrimiento incrementa su solubilidad en la solución alcalina.
- 15 11. Método para fabricar una plancha de impresión litográfica que comprende los pasos de :
 - proporcionar el precursor de plancha de impresión litográfica termosensible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
 - exponer el precursor a modo de imagen a radiación IR o calor,
 - 20 - opcionalmente, revelar el precursor expuesto.
12. Método para fabricar una plancha de impresión litográfica que comprende los pasos de :
 - proporcionar el precursor de plancha de impresión litográfica termosensible según las reivindicaciones 7 ó 8,
 - exponer el precursor a modo de imagen a radiación IR o calor,
 - 25 - colocar dicho precursor expuesto en una prensa de impresión,
 - revelar dicho precursor suministrando tinta y/o un líquido de mojado a dicho precursor.

Figura 1

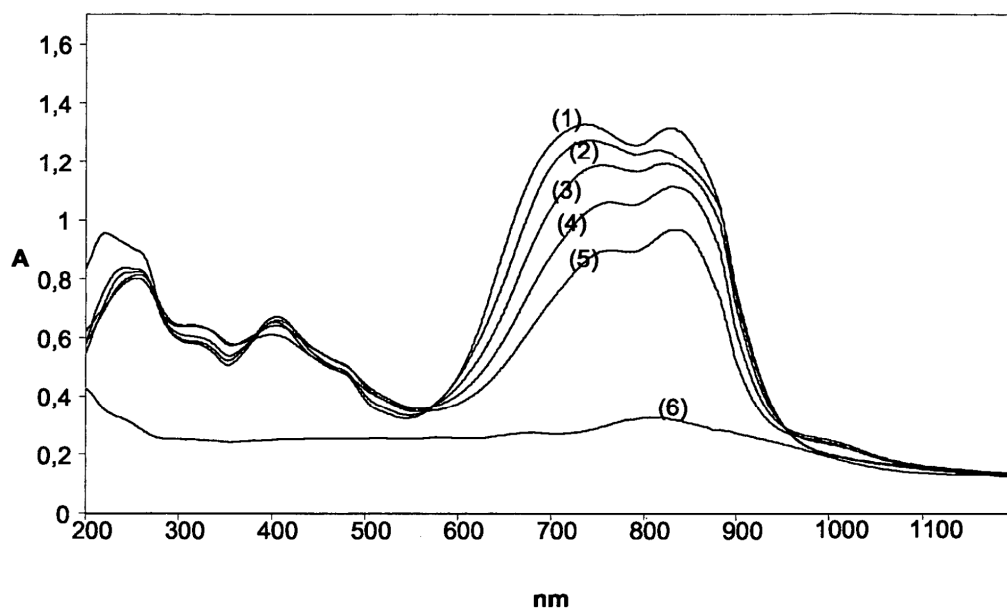


Figura 2

