

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 479 066**

51 Int. Cl.:

**G03F 7/30** (2006.01)

**G03F 7/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2005 E 05110918 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014 EP 1788443**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.07.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VAN DAMME, MARC**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

**ES 2 479 066 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Método de fabricación de una plancha de impresión litográfica

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención hace referencia a un método para fabricar una plancha de impresión litográfica por el que un precursor de plancha de impresión negativa de fotopolímero se expone a modo de imagen, se calienta en una unidad de precalentamiento dentro de un espacio de tiempo de menos de 10 minutos tras la exposición a modo de imagen y se trata con una solución de goma en una estación de engomado, por lo que la plancha se revela y se engoma en una sola etapa.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 En la impresión litográfica, lo que se denomina matriz de impresión, tal como una plancha de impresión, se coloca sobre un cilindro de la prensa de impresión. La matriz lleva una imagen litográfica sobre su superficie y permite obtener una copia impresa al aplicar tinta a dicha imagen y a continuación transferir la tinta desde la matriz sobre un material receptor, que es típicamente papel. En la impresión litográfica denominada "en húmedo" convencional, la tinta así como 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, que repelen el agua) así como 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 áreas que no aceptan la tinta (repelen la tinta) y durante la impresión driográfica, sólo se suministra tinta a la matriz.

25 Las matrices de impresión suelen obtenerse mediante el método denominado ordenador a película (CtF), en el que se efectúan digitalmente diversas etapas de pre-impresión tales como la selección del estilo de fuente, el escaneado, la separación de colores, el tramado, el reventado, la composición y la imposición y cada selección de color se transfiere a la película de artes gráficas usando una filmadora. Después del procesamiento, la película puede usarse como una máscara para la exposición de un material formador de imagen denominado precursor de plancha y después del procesamiento de la plancha, se obtiene una plancha de impresión que puede usarse como matriz. Desde alrededor de 1995, el método denominado "ordenador a plancha" (CtP) ha ganado mucho interés. Este método, también denominado "directo a plancha", evita la creación de la película al transferir directamente el documento digital a un precursor de plancha de impresión por medio de lo que se denomina una filmadora de planchas. Un precursor de plancha de impresión para CtP suele denominarse plancha digital.

35 Las planchas digitales pueden dividirse, en líneas generales, en tres categorías: (i) planchas de plata, que funcionan de acuerdo con el mecanismo de transferencia de difusión de sal de plata; (ii) planchas de fotopolímero que contienen una composición fotopolimerizable que se endurece durante la exposición a la luz y (iii) planchas térmicas cuyo mecanismo de formación de imágenes se desencadena por calor o por conversión de luz en calor. Las planchas térmicas están sensibilizadas principalmente para láseres infrarrojos que emiten a 830 nm o 1064 nm. Los fotopolímeros pueden estar sensibilizados para luz azul, verde o roja (es decir, longitudes de onda que varían entre 450 y 750 nm), para luz violeta (es decir, longitudes de onda que varían entre 350 y 450 nm) o para luz infrarroja (es decir, longitudes de onda entre 750 y 1500 nm). Se ha aumentado el uso de las fuentes láser para exponer el precursor de plancha que está sensibilizado a una correspondiente longitud de onda del láser. Típicamente, se puede usar un láser Ar (488 nm) o un láser FD-YAG (532 nm) para exponer una plancha de fotopolímero sensibilizado a la luz visible. La disponibilidad a gran escala de diodos láser azul o violeta de bajo coste, originalmente desarrollados para el almacenamiento de datos mediante DVD, ha permitido la producción de filmadoras de planchas que funcionan a una longitud de onda más corta. Más específicamente se han fabricado láseres de semiconductores que emiten en longitudes de onda de entre 350 nm y 450 nm utilizando un material InGaN. También puede usarse un diodo láser infrarrojo que emite a aproximadamente 830 nm o un láser Nd-YAG que emite a aproximadamente 1060 nm.

Típicamente, un precursor de plancha de fotopolímero comprende un soporte, un recubrimiento fotopolimerizable y un recubrimiento superficial protector. El recubrimiento fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable, un iniciador de polimerización y un aglutinante, y el recubrimiento superficial protector comprende normalmente el aglutinante alcohol polivinílico para impedir la penetración de oxígeno en el recubrimiento. Tras la exposición a modo de imagen, los radicales libres formados por el iniciador no están inactivados por el oxígeno y pueden iniciar la reticulación y/o polimerización del compuesto polimerizable, que da como resultado el endurecimiento o curado de las áreas expuestas. El precursor expuesto se procesa normalmente en un revelador alcalino que tiene un pH > 10, por lo cual el recubrimiento superficial protector y el recubrimiento fotopolimerizable en las áreas no expuestas se han solubilizado en la solución reveladora. El documento US 2004/0131974 divulga un método para fabricar una plancha de impresión litográfica de este tipo, por lo que, después de la exposición a modo de imagen, el recubrimiento superficial protector se elimina con agua en una etapa de prelavado, que da como resultado una reducción de la formación de lodo en la solución reveladora alcalina y por lo que se previene la formación de manchas en las áreas sin imagen.

Actualmente, la mayoría de las planchas litográficas comercialmente disponibles requieren un proceso adicional de engomado después de que se revelen las planchas expuestas y antes de que se coloquen en la prensa, para proteger la plancha de la contaminación, por ejemplo, por oxidación, huellas dactilares, grasas, aceite o polvo fino, o de daños, por ejemplo, por arañazos durante la manipulación de la plancha. Dicha etapa de engomado adicional no resulta conveniente para el usuario final, porque es una etapa que consume tiempo y requiere una estación de engomado adicional.

En el documento WO 02/101 469 se divulga un método para procesar un elemento formador de imagen útil como precursor alcalino-revelable de la plancha de impresión litográfica en el que el elemento se revela y se engoma con una solución alcalina acuosa de engomado-revelado que comprende un compuesto polihidroxi soluble en agua que tiene una estructura específica.

En el documento EP 1 342 568 se divulga un método para fabricar una plancha de impresión litográfica termosensible en el que el precursor calentado por exposición a modo de imagen, que comprende un recubrimiento de partículas de polímero termoplástico hidrófobo que se fusionan con calentamiento, se revela con una solución de goma. Una realización práctica para este tipo de planchas de impresión se introdujo por Agfa bajo la marca comercial Azura.

En los documentos US 6 027 857, US 6 171 735, US 6 420 089, US 6 071 675, US 6 245 481, US 6 387 595, US 6 482 571, US 6 576 401 y US 6 548 222 se divulga un método para fabricar una plancha de impresión litográfica en el que una plancha de fotopolímero, después de su exposición a modo de imagen, se coloca en una prensa y se procesa en la prensa mediante la aplicación de tinta y de solución de mojado para eliminar las áreas no expuestas del soporte. También los documentos US 2003/16577 y US 2004/13968 divulgan un método en el que una plancha que comprende una capa fotopolimerizable puede procesarse en un procesamiento en la prensa con solución de mojado y tinta o con un revelador acuoso no alcalino. También se puede añadir un compuesto promotor de la adhesión al precursor de plancha de impresión para mejorar la capacidad de revelado del procesamiento en la prensa y para mejorar la durabilidad de la plancha en el proceso de impresión. Típicamente, estos compuestos tienen un enlace etilénicamente insaturado y un grupo funcional capaz de adsorberse a la superficie del soporte. Pueden usarse otros compuestos y polímeros como compuestos promotores de la adhesión. El compuesto puede estar presente en la capa fotopolimerizable o en una capa intermedia entre el soporte y la capa fotopolimerizable tal y como se divulga en los documentos EP 851 299, EP 1 091 251, US 2004/214105, EP 1 491 356, US 2005/39620, EP 1 495 866, EP 1 500 498, EP 1 520 694 y EP 1 557 262.

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

Un segundo problema que no queda resuelto en la técnica anterior sobre planchas de fotopolímero procesables en la prensa es la falta de una imagen visible entre la exposición y el procesamiento. Aunque se conoce la adición de un colorante al recubrimiento fotosensible, a fin de obtener una imagen visible después de la retirada de las áreas no expuestas del recubrimiento mediante el procesamiento, esto no permite distinguir una plancha expuesta de una plancha no expuesta inmediatamente después de la exposición a modo de imagen, ni mucho menos analizar la calidad de imagen después de la exposición, porque la imagen visible sólo se descubre después del procesamiento en la prensa. Además, las planchas procesables en la prensa normalmente no contienen un colorante porque la retirada de las áreas no impresoras del recubrimiento en la prensa puede provocar la contaminación de la solución de mojado y/o la tinta y puede implicar un número inaceptable de copias impresas antes de que la contaminación por dicho colorante haya desaparecido.

Un tercer problema asociado con el procesamiento en prensa con solución de mojado y tinta es una limpieza a fondo insuficiente de las áreas no expuestas.

En la solicitud de patente no publicada PCT/EP 2005/052298, presentada el 18.05.2005, se divulga un método para fabricar una plancha de impresión litográfica en el que el precursor expuesto a modo de imagen se revela con una solución de engomado.

## RESUMEN DE LA INVENCION

Es un objeto de la presente invención proporcionar un método para fabricar una plancha de impresión litográfica por medio de un precursor de plancha de fotopolímero, que se percibe por el usuario como un método que no requiere

una etapa de procesamiento y en el que la plancha expuesta puede mantenerse en luz ambiental durante un tiempo ilimitado antes de colocarse en la prensa. Este objeto se realiza mediante el método tal y como se define en la reivindicación 1, que tiene la característica específica de que el precursor de plancha expuesto a modo de imagen se calienta en una unidad de precalentamiento dentro de un espacio de tiempo de menos de 10 minutos tras la exposición a modo de imagen y se trata con una solución de goma en una estación de engomado que comprende al menos una unidad de engomado en la que la plancha se revela y se engoma en una sola etapa y por el que la unidad de precalentamiento está acoplada a dicha filmadora de planchas mediante medios de transporte mecánico de plancha en los que el precursor está protegido de la luz ambiente. Puesto que la plancha se revela y se engoma, la imagen litográfica ya no puede verse afectada por la luz diurna ambiental. Al contrario, una exposición adicional a la luz del día sólo incrementaría el grado de polimerización de las áreas expuestas, es decir, fortalecería más que deterioraría la imagen. Además, los inventores han observado que la estabilidad de la imagen latente se mejora al calentar el precursor en una unidad de precalentamiento dentro de un espacio de tiempo de menos de 10 minutos tras la exposición a modo de imagen, lo que resulta en la reproducción de imágenes de alta resolución.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para fabricar una plancha de impresión litográfica por medio de un precursor de plancha de fotopolímero, que se percibe por el usuario como un método que no requiere una etapa de procesamiento y en el que la plancha expuesta puede mantenerse en luz ambiental durante un tiempo ilimitado antes de colocarse en la prensa, y en el que se proporciona una imagen visible antes de montar la plancha en la prensa. Este objeto se realiza por adición de un colorante al recubrimiento de la plancha de fotopolímero. Ya que las áreas no impresoras del recubrimiento se retiran en las unidades de engomado, no hay riesgo de contaminación de la solución de mojado o tinta durante el comienzo del trabajo de impresión.

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

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

De acuerdo con la presente invención, se proporcionan las etapas de:

- a) proporcionar un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende
    - (i) un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto de una capa hidrófila,
    - (ii) un recubrimiento sobre dicho soporte que comprende una capa fotopolimerizable y opcionalmente una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte, en el que la capa fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable, un iniciador de polimerización y un aglutinante,
  - b) exponer a modo de imagen dicho recubrimiento en una filmadora de planchas,
  - c) calentar el precursor en una unidad de precalentamiento dentro de un espacio de tiempo de menos de 10 minutos tras la etapa (b),
  - d) tratar el precursor en una estación de engomado que comprende al menos una unidad de engomado, aplicando una solución de goma al precursor, eliminando así áreas no expuestas de la capa fotopolimerizable del soporte y engomando la plancha en una única etapa,
- caracterizado porque la unidad de precalentamiento está acoplada a dicha filmadora de planchas mediante medios de transporte mecánico de plancha en los que el precursor está protegido de la luz ambiente.

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

Después de la formación de una imagen, el precursor de plancha se calienta, en lo sucesivo en este documento también denominado como "precalentamiento", para incrementar o para acelerar la reacción de polimerización y/o la reacción de reticulación. Esta etapa de precalentamiento se lleva a cabo dentro de un espacio de tiempo de menos de 10 minutos, preferiblemente menos de 5 minutos, más preferiblemente menos de 1 minuto, lo más preferiblemente el precalentamiento se lleva a cabo inmediatamente después de la exposición a modo de imagen, es decir dentro de menos de 30 segundos. No hay límite de tiempo antes de que pueda iniciar el calentamiento, aunque el precursor se calienta tan pronto como sea posible después de exponerlo, normalmente después de unos pocos segundos para transportar la plancha a la unidad de precalentamiento e iniciar el proceso de calentamiento. En esta etapa de calentamiento, el precursor se calienta a una temperatura de preferiblemente 80°C a 150°C y durante un tiempo de residencia de preferiblemente 5 segundos a 1 minuto. La unidad de precalentamiento está provista preferiblemente con elementos calefactores tales como lámparas de IR, lámparas de UV, aire calentado, un rodillo metálico calentado, etc.

Posteriormente a la etapa de precalentamiento, el precursor de plancha se trata, es decir, se revela y se engoma, en una estación de engomado que comprende al menos una unidad de engomado, preferiblemente dos unidades de engomado, es decir una primera unidad de engomado y una segunda unidad de engomado. En la(s) unidad(es) de

engomado se aplica una solución de goma al recubrimiento del precursor por lo que las áreas no expuestas de la capa fotopolimerizable se eliminan del soporte y por ello la superficie hidrófila del soporte en las áreas no expuestas se protege por adsorción de goma en una única etapa. Cuando se trata el precursor con una solución de goma primeramente en una primera unidad de engomado y a continuación en una segunda unidad de engomado, se obtiene la ventaja adicional de reducir la contaminación de la solución de goma de la segunda unidad de engomado, con lo que puede reducirse o inhibirse el aumento de la viscosidad de la solución de goma de la segunda unidad de engomado y que la formación de lodo en la segunda unidad de engomado se retarde o se inhibe. Esto da como resultado una vida útil aumentada de la solución de goma de la segunda unidad de engomado, con lo que esta solución de goma, opcionalmente combinada con la regeneración (por ejemplo, filtración) y/o la adición de solución de realimentación, puede usarse para revelar y engomar un mayor número de planchas, lo que permite reducir los costes y el impacto medioambiental.

El revelado con una solución de goma tiene la ventaja adicional de que, debido a la goma restante en la plancha en las áreas no expuestas, no se requiere una etapa adicional de engomado para proteger la superficie del soporte en las áreas no expuestas. Como resultado, el precursor se procesa y se engoma en una única etapa y la imagen litográfica obtenida en la plancha no se verá afectada por la luz diurna ambiental o por contaminación.

En la etapa de impresión, la plancha se monta en el cilindro porta plancha de la prensa de impresión y se inicia el proceso de impresión.

#### Solución de goma

Una solución de goma es típicamente un líquido acuoso que comprende uno o más compuestos protectores de superficie que son capaces de proteger la imagen litográfica de una plancha de impresión contra la contaminación, por ejemplo, por oxidación, huellas dactilares, grasas, aceites o polvo fino, o de daños, por ejemplo, por arañazos durante la manipulación de la plancha. Algunos ejemplos adecuados de tales compuestos son polímeros o tensioactivos hidrófilos filmógenos. La capa que permanece en la plancha después del tratamiento con la solución de goma comprende preferiblemente entre 0,005 y 20 g/m<sup>2</sup> del compuesto protector de superficie, más preferiblemente entre 0,010 y 10 g/m<sup>2</sup>, lo más preferiblemente entre 0,020 y 5 g/m<sup>2</sup>.

En la presente descripción, todas las concentraciones de los compuestos presentes en la solución de goma se expresan como porcentaje en peso (% en peso o % p/p) con respecto a la solución de goma lista para usar, a menos que se indique otra cosa. Una solución de goma puede suministrarse normalmente como una solución concentrada que se diluye antes de su uso con agua por el usuario final para dar una solución de goma lista para usar de acuerdo con las instrucciones del proveedor, normalmente 1 parte de la goma se diluye con 1 parte a 10 partes de agua.

Los polímeros preferidos para usar como compuesto protector en la solución de goma son la goma arábica, el pululano, derivados de celulosa tales como la carboximetil celulosa, la carboxietil celulosa o la metil celulosa, la (ciclo)dextrina, el poli(alcohol vinílico), la poli(vinil pirrolidona), el polisacárido, homo- y copolímeros de ácido acrílico, el ácido metacrílico o la acrilamida, un copolímero de vinil metil éter y anhídrido maleico, un copolímero de acetato de vinilo y anhídrido maleico o un copolímero de estireno y anhídrido maleico. Los polímeros más preferidos son homo- o copolímeros de monómeros que contienen grupos carboxílicos, sulfónicos o fosfónicos o las sales de los mismos, por ejemplo, el ácido (met)acrílico, el acetato de vinilo, el ácido estirenosulfónico, el ácido vinilsulfónico, el ácido vinilfosfónico o el ácido acrilamidopropanosulfónico.

Los ejemplos de tensioactivos para su uso como agentes protectores de superficie incluyen tensioactivos aniónicos o no iónicos. La solución de goma puede también comprender uno o más de los polímeros hidrófilos anteriores como agentes protectores de superficie y, además, uno o más tensioactivos para mejorar las propiedades superficiales del recubrimiento. La tensión superficial de la solución de goma es preferiblemente de 20 a 50 mN/m.

La solución de goma comprende preferiblemente un tensioactivo aniónico, más preferiblemente un tensioactivo aniónico en el que el grupo aniónico es un grupo de ácido sulfónico.

Entre los ejemplos del tensioactivo aniónico se incluyen alifatos, abietatos, hidroxialcanosulfonatos, alcanosulfonatos, dialquilsulfosuccinatos, bencenosulfonatos de alquilo de cadena lineal, bencenosulfonatos de alquilo de cadena ramificada, alquilnaftalenosulfonatos, alquilfenoxipolioxietilpropilsulfonatos, sales de alquilsulfonfenil éteres de polioxietileno, N-metil-N-oleiltauratos sódicos, N-alquilsulfosuccinatos de monoamida disódica, sulfonatos de petróleo, aceite de ricino sulfatado, aceite de sebo sulfatado, sales de ésteres sulfúricos de alquilésteres alifáticos, sales de ésteres alquilsulfúricos, ésteres sulfúricos de alquilésteres de polioxietileno, sales de ésteres sulfúricos de monoglicéridos alifáticos, sales de ésteres sulfúricos de alquilfeniléteres de polioxietileno, sales de ésteres sulfúricos de stírilfeniléteres de polioxietileno, sales de ésteres alquilsulfúricos, sales de ésteres fosfóricos de alquilésteres de polioxietileno, sales de ésteres fosfóricos de alquilfeniléteres de polioxietileno, compuestos parcialmente saponificados de copolímeros de estireno-anhídrido maleico, compuestos parcialmente saponificados de copolímeros olefina-anhídrido maleico y condensados de naftalenosulfonatoformalina. Entre estos tensioactivos aniónicos son particularmente preferidos los dialquilsulfosuccinatos, las sales de ésteres alquilsulfúricos y los alquilnaftalenosulfonatos.

Entre los ejemplos específicos de tensioactivos aniónicos adecuados se incluyen el disulfonato sódico de dodecilfenoxibenceno, la sal sódica de naftalenosulfonato alquilado, el metilen-dinaftalen-disulfonato disódico, el dodecil-bencenosulfonato sódico, el alquil-difenilóxido sulfonatado, perfluoroalquilsulfonato amónico o potásico y el dioctil-sulfosuccinato sódico.

Entre los ejemplos adecuados de los tensioactivos no iónicos se incluyen polioxietilen alquil éteres, polioxietilen alquil aril éteres en los que el grupo arilo puede ser un grupo fenilo, un grupo naftilo o un grupo heterocíclico aromático, polioxietilen poliestiril fenil éteres, polioxietilen polioxipropileno alquil éteres, polímeros de bloque polioxietileno-polioxipropileno, ésteres parciales de ácidos glicerinalifático, ésteres parciales de ácido sorbitanalifático, ésteres parciales de ácido pentaeritritolalifáticos, ésteres monoalifáticos de propilenglicol, ésteres parciales de ácidos alifáticos de sacarosa, ésteres parciales de ácido polioxietilensorbitanalifático, ésteres parciales de ácidos polioxietilensorbitolalifáticos, ésteres polietilenglicolalifáticos, ésteres parciales de ácidos poliglicerinalifáticos, aceites de ricino polioxietilenados, ésteres parciales de ácidos polioxietilenglicerinalifáticos, dietanolamidas alifáticas, N,N-bis-2-hidroxiálquilaminas, polioxietilen alquilaminas, ésteres trietanolaminaalifáticos y óxidos de trialquilamina. Entre estos tensioactivos no iónicos se prefieren particularmente los polioxietilen alquilfenil éteres, polioxietilen alquilnaftil éteres y polímeros de bloque polioxietileno-polioxipropileno. Asimismo, también pueden usarse tensioactivos aniónicos y no iónicos fluorínicos y silicónicos.

Dos o más de los tensioactivos anteriores pueden usarse en combinación. Por ejemplo, puede preferirse una combinación de dos o más tensioactivos aniónicos diferentes o una combinación de un tensioactivo aniónico y un tensioactivo no iónico. La cantidad de dicho tensioactivo no se limita de forma específica, pero es preferiblemente del 0,01 al 30% en peso, más preferiblemente del 0,05 al 20% en peso.

De acuerdo con la presente invención, la solución de goma tiene un valor de pH que se encuentra preferiblemente entre 3 y 9, más preferiblemente entre 4,5 y 8,5 y lo más preferiblemente entre 5 y 7. El pH de la solución de goma normalmente se ajusta con un ácido mineral, un ácido orgánico o una sal inorgánica en una cantidad del 0,01 al 15% en peso, preferiblemente del 0,02 al 10% en peso. Entre los ejemplos de los ácidos minerales se incluyen el ácido nítrico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico y el ácido metafosfórico. En particular, se utilizan ácidos orgánicos como agentes reguladores de pH y como agentes desensibilizadores. Entre los ejemplos de los ácidos orgánicos se incluyen ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos o sales de los mismos, por ejemplo succinatos, fosfatos, fosfonatos, sulfatos y sulfonatos. Los ejemplos específicos del ácido orgánico incluyen el ácido cítrico, el ácido acético, el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido p-toluenosulfónico, el ácido tartárico, el ácido málico, el ácido láctico, el ácido levulínico, el ácido fítico y el ácido fosfónico orgánico.

Preferiblemente, la solución de goma comprende adicionalmente una sal inorgánica. Entre los ejemplos de la sal inorgánica se incluyen el nitrato de magnesio, el fosfato sódico monobásico, el fosfato sódico dibásico, el sulfato de níquel, el hexametáfosfato sódico y el tripolifosfato sódico. Un dihidrogenofosfato de metal alcalino tal como  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  o  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  es el más preferido. Otras sales inorgánicas pueden usarse como agentes inhibidores de corrosión, por ejemplo el sulfato de magnesio o el nitrato de cinc. El ácido mineral, el ácido orgánico o la sal inorgánica puede usarse en solitario o en combinación con uno o más de los mismos.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la solución de goma como revelador en el procesamiento de la plancha comprende preferiblemente una mezcla de un tensioactivo aniónico y una sal inorgánica. En esta mezcla el tensioactivo aniónico es preferiblemente un tensioactivo aniónico con un grupo ácido sulfónico, más preferiblemente una sal de metal alcalino de un ácido difenilétersulfónico mono- o dialquilo-sustituido, y la sal inorgánica es preferiblemente una sal de fosfato mono- o dibásico, más preferiblemente un dihidrogenofosfato de metal alcalino, lo más preferiblemente  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  o  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la solución de goma que comprende una mezcla de un tensioactivo aniónico y una sal inorgánica tiene preferiblemente un valor de pH entre 3 y 9, más preferiblemente entre 4 y 8, lo más preferiblemente entre 5 y 7.

Además de los componentes anteriores, la solución de goma también puede contener un agente humectante tal como el etilenglicol, el propilenglicol, el trietilenglicol, el butilenglicol, el hexilenglicol, el dietilenglicol, el dipropilenglicol, la glicerina, el trimetilol propano y la diglicerina. El agente humectante puede usarse en solitario o en combinación con uno o más de los mismos. En general, el agente humectante anterior se usa preferiblemente en una cantidad del 1 al 25% en peso.

Además, un compuesto de quelato puede estar presente en la solución de goma. El ión calcio y otras impurezas contenidas en el agua de dilución pueden tener efectos adversos sobre la impresión y, de esta manera, causar la contaminación de la materia impresa. Este problema puede eliminarse añadiendo un compuesto de quelato al agua de dilución. Entre los ejemplos preferidos de dicho compuesto de quelato se incluyen ácidos fosfónicos orgánicos o ácidos fosfonoalcanotricarboxílicos. Los ejemplos específicos son sales potásicas o sódicas de ácido etilendiaminatetraacético, ácido dietilentriaminapentaacético, ácido trietilentetraminahexaacético, ácido hidroxietilendiaminatetraacético, ácido nitrilotriacético, ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y ácido

aminotri(metilenfosfónico). Además de estas sales sódicas o potásicas de estos agentes quelantes, son útiles las sales de amina orgánica. La cantidad preferida de dicho agente quelante a añadir es del 0,001 al 5% en peso con respecto a la solución de goma en forma diluida.

5 Además, un agente antiséptico y un agente anti-espumante pueden estar presente en la solución de goma. Entre los ejemplos de dicho antiséptico se incluyen el fenol, derivados del mismo, la formalina, derivados de imidazol, el deshidroacetato sódico, derivados de 4-isotiazolin-3-ona, la benzotiazolin-3-ona, derivados de benzotriazol, derivados de amidinaguanidina, sales de amonio cuaternarias, derivados de piridina, derivados de quinolina, derivados de guanidina, la diazina, derivados de triazol, el oxazol y derivados de oxazina. La cantidad preferida de dicho antiséptico a añadir es tal que puede ejercer un efecto estable sobre las bacterias, hongos, levaduras o similares. Aunque dependiendo de la clase de bacterias, hongo y levadura, es preferiblemente del 0,01 al 4% en peso con respecto a la solución de goma en forma diluida. Además, preferiblemente, dos o más antisépticos pueden usarse en combinación para ejercer un efecto aséptico sobre diversos hongos y bacterias. El agente anti-espumante es preferiblemente un agente anti-espumante de silicona. Entre estos agentes anti-espumantes, puede usarse un agente anti-espumante de tipo emulsión-dispersión o de tipo solubilizado. La cantidad apropiada de dicho agente anti-espumante a añadir es del 0,001 al 1,0% en peso con respecto a la solución de goma en forma diluida.

Aparte de los componentes anteriores, si se desea, un agente receptor de tinta puede estar presente en la solución de goma. Entre los ejemplos de dicho agente receptor de tinta se incluyen aceite de trementina, xileno, tolueno, heptano inferior, disolvente nafta, keroseno, alcohol mineral, hidrocarburos tales como una fracción de petróleo que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 120°C a aproximadamente 250°C, diéster ftalatos (por ejemplo, dibutil ftalato, diheptil ftalato, di-n-octil ftalato, di(2-etilhexil) ftalato, dinonil ftalato, didecil ftalato, dilauril ftalato, butilbencil ftalato), ésteres alifáticos dibásicos (por ejemplo, dioctil adipato, butilglicol adipato, dioctil azelato, dibutil sebacato, di(2-etilhexil) sebacato, dioctil sebacato), triglicéridos epoxidados (por ejemplo, aceite de soja epoxidado), éster fosfatos (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, fosfato de triscloroetilo) y plastificantes que tienen un punto de solidificación de 15°C o menor y un punto de ebullición de 300°C o mayor a presión atmosférica 1 tales como ésteres de benzoatos (por ejemplo, benzoato de bencilo). Entre los ejemplos de otros disolventes que pueden usarse en combinación con estos disolventes se incluyen cetonas (por ejemplo, ciclohexanona), hidrocarburos halogenados (por ejemplo, etilen dicloruro), etilenglicol éteres (por ejemplo, éter monometílico de etilenglicol, éter monofenílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol), ácidos alifáticos (por ejemplo, ácido caproico, ácido enático, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecílico, ácido láurico, ácido tridecílico, ácido mirístico, ácido pentadecílico, ácido palmítico, ácido heptadecílico, ácido esteárico, ácido nonadecánico, ácido aráquido, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido heptacosanoico, ácido montánico, ácido melísico, ácido lacérico, ácido isovalérico) y ácidos alifáticos insaturados (por ejemplo, ácido acrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido undecílico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido cetoleico, ácido erúxico, ácido butecídico, ácido sórbico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido araquidónico, ácido propiólico, ácido estearólico, ácido clupanodónico, ácido tarírico, ácido licánico). Preferiblemente, es un ácido alifático que es líquido a una temperatura de 50°C, más preferiblemente tiene de 5 a 25 átomos de carbono, lo más preferiblemente tiene de 8 a 21 átomos de carbono. El agente receptor de tinta puede usarse en solitario o en combinación con uno o más de los mismos. El agente receptor de tinta se usa preferiblemente en una cantidad del 0,01 al 10% en peso, más preferiblemente del 0,05 al 5% en peso. El agente receptor de tinta anterior puede estar presente en forma de una emulsión de aceite en agua o puede solubilizarse con ayuda de un agente de solubilización.

La viscosidad de la solución de goma puede ajustarse a un valor de, por ejemplo, entre 1,7 y 5 mPa.s, añadiendo compuestos que aumentan la viscosidad, tales como el óxido de poli(etileno) o el alcohol polivinílico, que tienen, por ejemplo, un peso molecular entre  $10^4$  y  $10^7$ . Dichos compuestos pueden estar presentes en una concentración de 0,01 a 10 g/l.

Una goma de horneado tiene una composición similar a la descrita anteriormente, con preferencia adicional hacia compuestos que no se evaporan a las temperaturas de horneado habituales. Las soluciones de goma de horneado o soluciones de engomado por horneado pueden ser soluciones acuosas de disulfonato sódico de dodecifenoxibenceno, ácido naftalensulfónico alquilado, óxido de alquildifenilo sulfonatado, ácido metileno sulfónico etc. Otras soluciones de engomado contienen un componente polimérico hidrófilo y un componente de ácido orgánico. Otras soluciones de engomado por horneado adicionales contienen la sal potásica del ácido hidroxietilideno fosfónico. Otras soluciones de engomado por horneado adicionales contienen un compuesto de sulfosuccinamato y ácido fosfórico.

El ángulo de contacto entre la solución de goma de horneado y la plancha se disminuye preferiblemente añadiendo al menos un tensioactivo. Los tensioactivos preferidos son poliglicoles no iónicos y acrilatos de poliéster alifáticos perfluorados.

En otra realización, las soluciones de engomado por horneado comprenden (a) agua, (b) al menos un polímero hidrófilo y (c) al menos un componente seleccionado del grupo que consta de ácidos orgánicos solubles en agua que comprenden al menos dos funciones ácido y que se seleccionan del grupo que consta de un ácido bencenocarboxílico, un ácido bencenosulfónico, un ácido bencenofosfónico, un ácido alcanofosfónico y las sales solubles en agua de los mismos. Los compuestos (b) y (c) mencionados que se disuelven en la solución acuosa de

acuerdo con la presente invención son tales que no se evaporan a las temperaturas de horneado habituales. La capa protectora que se forma permanece soluble en agua, incluso después del horneado, y puede retirarse fácilmente sin dañar la plancha de impresión.

5 El componente (b) comprende en particular los siguientes polímeros hidrófilos: N-polivinil-pirrolidona, polivinil metil éter, copolímeros que contienen unidades de etileno y unidades de anhídrido maleico, homopolímeros y copolímeros que contienen unidades de ácido vinilfosfónico, unidades de ácido vinilmetilfosfónico y/o unidades de ácido acrílico y/o un polialquilenglicol tal como polietilenglicol.

10 El componente (c) comprende en particular: ácidos bencenodisulfónicos, ácidos bencenopolicarboxílicos que tienen de 3 a 6 grupos carboxilo, ácidos alcanodifosfónicos que tienen de 1 a 3 átomos de carbono en el grupo alcano, ácidos alcanodifosfónicos carboxilados que tienen de 5 a 9 átomos de carbono en el grupo alcano y/o una de las sales solubles en agua de estos ácidos (preferiblemente las sales de metal alcalino o las sales de amonio). Entre los ejemplos específicos del componente (c) se incluyen el ácido benceno-1,3-disulfónico, el ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico (ácido trimelítico), el ácido benceno-1,2,4,5-tetracarboxílico (ácido piromelítico), el ácido bencenohexacarboxílico (ácido melítico), el ácido metanodifosfónico (difosfonometano), el ácido 4,4-difosfonoheptano-1,7-dioico (ácido 3,3-difosfonopimeico) y las sales sódicas de estos ácidos. En otras realizaciones, la solución de engomado por horneado para usar puede contener adicionalmente ácidos hidroxi-policarboxílicos tales como el ácido cítrico y/o las sales de los mismos, alcanodioles solubles en agua que tienen al menos 4 átomos de carbono tales como el hexanodiol-(1,6) y tensioactivos (preferiblemente tensioactivos aniónicos o no iónicos) tales como sulfonatos de alquilario, sulfonatos de alquil éter fénolico y un tensioactivo natural (por ejemplo, la saponina). Algunos ejemplos específicos de soluciones de goma de horneado, ingredientes y concentraciones de los mismos pueden encontrarse, por ejemplo, en los documentos EP-A 222 297, EP-A 1 025 992, DE-A 2 626 473 y US 4 786 581.

25 Soporte

Un soporte litográfico particularmente preferido es un soporte de aluminio granulado electroquímicamente y anodizado. El granulado y el anodizado de soportes de aluminio son técnicas bien conocidas. El ácido usado para el granulado puede ser, por ejemplo, ácido nítrico o ácido sulfúrico. Preferiblemente, el ácido usado para el granulado 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 ( $\text{g/m}^2$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formado sobre la superficie de aluminio) por otro lado. Pueden encontrarse más detalles sobre la relación entre los diversos parámetros de producción y Ra o peso anódico, por ejemplo, en el artículo "*Management of Change in the Aluminium Printing Industry*" por F. R. Mayers, publicado en la revista ATB Metallurgie, volumen 42 n° 1-2 (2002), pág. 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. Como alternativa, puede aplicarse 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 puede realizarse a una temperatura ligeramente elevada de aproximadamente 30 a 50°C. Un tratamiento interesante adicional implica 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 puede realizarse con 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 de aluminio granulado y anodizado puede ser un material de tipo lámina tal como una plancha o puede ser un elemento cilíndrico tal como un manguito que puede deslizarse alrededor de un cilindro de impresión de una prensa de impresión.

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

La capa base es preferiblemente una capa hidrófila reticulada obtenida a partir de un aglutinante hidrófilo reticulado



con un agente de endurecimiento tal como formaldehído, glioxal, poliisocianato o un tetra-alkuilortosilicato hidrolizado. Este último se prefiere particularmente. El espesor de la capa base hidrófila puede variar en el intervalo de 0,2 a 25  $\mu\text{m}$  y es, preferiblemente, de 1 a 10  $\mu\text{m}$ . Pueden encontrarse más detalles de modos de realización preferidos de esta capa base, por ejemplo, en el documento EP-A 1 025 992.

5

#### El recubrimiento

El recubrimiento sobre el soporte comprende al menos una capa que comprende una composición fotopolimerizable. En lo sucesivo en este documento, dicha capa también es denominada "capa fotopolimerizable". Sobre dicha capa fotopolimerizable, el recubrimiento puede comprender además una capa de barrera de oxígeno que comprende un polímero soluble en agua o hinchable en agua, denominándose dicha capa protectora en lo sucesivo en este documento "capa superficial protector" o "sobrerrecubrimiento" o "capa de sobrerrecubrimiento". Dicho recubrimiento puede comprender además una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte.

10

15

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

La capa fotopolimerizable comprende un compuesto fotopolimerizable, un iniciador de polimerización capaz de endurecer dicho compuesto polimerizable en las áreas expuestas y un aglutinante. La capa fotopolimerizable puede comprender además un compuesto promotor de la adhesión.

20

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

25

#### El compuesto promotor de la adhesión

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

30

35

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

40

45

50

55

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

60

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

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

65

#### Compuesto polimerizable y iniciador de polimerización

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

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

Los fotoiniciadores catiónicos adecuados incluyen, por ejemplo, hexafluoroantimonato de triarilsulfonio, hexafluorofosfato de triarilsulfonio, hexafluoroantimonato de diariliodonio y s-triazina sustituida con haloalquilo. Se observa que la mayoría de los iniciadores catiónicos son también iniciadores de radicales libres, porque además de generar un ácido de Bronsted, también generan radicales libres durante la fotodescomposición o descomposición térmica.

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

Los monómeros polimerizables por radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, monómeros de (met)acrilato multifuncionales (tales como ésteres de (met)acrilato de etilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, etilenglicol etoxilado y trimetilpropano etoxilado, (met)acrilato uretanado multifuncional y met(acrilato) epoxilado, y diacrilatos de amina oligoméricos. Los monómeros (met)acrílicos también pueden tener otro grupo de doble enlace o 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 directamente o 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-hidroxitetradecilo)-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 tetrabutamonio 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 las s-triazinas son los iniciadores de 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.

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

Un procedimiento para la preparación de hexaarilbisimidazoles se describe el documento DE 1470 154 y su uso en composiciones fotopolimerizables se documenta en los documentos EP 24 629, EP 107 792, US 4 410 621, EP 215 453 y DE 3 211 312. Los derivados preferidos son, por ejemplo, 2,4,5,2',4',5'-hexaifenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-bromofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2,4-diclorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetraquis(3-metoxifenil)bisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetraquis(3,4,5-trimetoxifenil)-bisimidazol, 2,2',5'-tetraquis(2-clorofenil)-4,4'-bis(3,4-dimetoxifenil)bisimidazol, 2,2'-bis(2,6-diclorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-nitrofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-di-o-tolil-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-etoxifenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol y 2,2'-bis(2,6-difluorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol. La cantidad de fotoiniciador HABI típicamente varía del 0,01 al 30% en peso, preferiblemente del 0,5 al 20% en peso con respecto al peso total de los componentes no volátiles de la composición fotopolimerizable.

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

5 Entre las clases adecuadas de fotoiniciadores distintos de los compuestos de hexaarilbisimidazol se incluyen cetonas aromáticas, sales de onio aromáticas, peróxidos orgánicos, compuestos tio, compuestos de éster de cetoxima, compuestos de borato, compuestos de azinio, compuestos de metaloceno, compuestos de éster activo y compuestos que tienen un enlace carbono-halógeno, aunque preferiblemente la composición comprende un iniciador de fotopolimerización que no comprende boro y el iniciador de fotopolimerización particularmente preferido no  
10 comprende un compuesto de boro. Muchos ejemplos específicos de fotoiniciadores adecuados para la presente invención pueden encontrarse en el documento EP-A 1 091 247. Otros iniciadores preferidos son trihalometilsulfonas.

15 Preferiblemente, los compuestos de hexaarilbisimidazol y/o compuestos de metaloceno se utilizan solos o en combinación con otros fotoiniciadores adecuados, en particular con cetonas aromáticas, sales de onio aromáticas, peróxidos orgánicos, compuestos tio, compuestos de éster de cetoxima, compuestos de azinio, compuestos de éster activo o compuestos que tienen un enlace carbono-halógeno.

20 En una realización preferida de la presente invención, los compuestos de hexaarilbisimidazol comprenden más del 50% en moles, preferiblemente al menos el 80% en moles y particularmente preferidos al menos el 90% en moles de todos los fotoiniciadores usados en la composición fotopolimerizable de la presente invención.

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

35 La capa fotopolimerizable también puede comprender un monómero multifuncional. Este monómero contiene al menos dos grupos funcionales seleccionados entre un grupo etilénicamente insaturado y/o un grupo epoxi o éter vinílico. 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. Se prefieren particularmente los monómeros multifuncionales de (met)acrilato de uretano que pueden usarse solos o en combinación con otros monómeros multifuncionales de  
45 (met)acrilato.

50 La capa 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.

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

60 Aglutinante de la capa fotopolimerizable

65 La capa fotopolimerizable también puede contener 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, polialquileño clorado (en particular polietileno clorado y polipropileno clorado), alquil ésteres o alquenil 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 alquenil ésteres de

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

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

También son aglutinantes particularmente adecuados los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico que, preferiblemente, comprenden alcohol vinílico en una cantidad del 10 al 98% en moles de alcohol vinílico, más preferiblemente entre el 35 y el 95% en moles, lo más preferiblemente entre el 40 y 75% en moles, obteniéndose los mejores resultados con un 50 al 65% en moles de alcohol vinílico. El valor de éster, medido por el método como se define en DIN 53 401, de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico varía preferiblemente entre 25 y 700 mg de KOH/g, más preferiblemente entre 50 y 500 mg de KOH/g, lo más preferiblemente entre 100 y 300 mg de KOH/g. La viscosidad de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico se mide en una solución acuosa al 4% en peso a 20°C como se define en DIN 53 015 y la viscosidad varía preferiblemente entre 3 y 60 mPa.s, más preferiblemente entre 4 y 30 mPa.s, lo más preferiblemente entre 5 y 25 mPa.s. Preferiblemente, el peso molecular medio  $M_w$  de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico varía entre 500 y 500.000 mg/mol, más preferiblemente entre 10.000 y 400.000 g/mol, lo más preferiblemente entre 15.000 y 250.000 g/mol. Otros aglutinantes preferidos se describen en el documento EP 152 819 B1 en la página 2 línea 50 - página 4 línea 20, y en el documento EP 1 043 627 B1 en el párrafo [0013] en la página 3.

En otra realización, el aglutinante polimérico comprende una cadena principal hidrófoba y grupos pendientes que incluyen, por ejemplo, un segmento hidrófilo de poli(óxido de alquileo). El aglutinante polimérico también puede incluir grupos ciano pendientes unidos a la cadena principal hidrófoba. También puede emplearse una combinación de dichos aglutinantes. Generalmente, el aglutinante polimérico es un sólido a temperatura ambiente y es típicamente un termoplástico no elastomérico. El aglutinante polimérico comprende tanto regiones hidrófilas como hidrófobas, que se cree que son importantes para potenciar la diferenciación de las áreas expuestas y no expuestas facilitando la capacidad de revelado. Generalmente, el aglutinante polimérico se caracteriza por un peso molecular medio en número ( $M_n$ ) en el intervalo de aproximadamente 10.000 a 250.000, más habitualmente en el intervalo de aproximadamente 25.000 a 200.000. La composición polimerizable puede comprender partículas discretas del aglutinante polimérico. Preferiblemente, las partículas discretas son partículas del aglutinante polimérico que están

suspendidas en la composición polimerizable. La presencia de partículas discretas tiende a promover la capacidad de revelado de las áreas no expuestas. Algunos ejemplos específicos de los aglutinantes poliméricos de acuerdo con esta realización se describen en los documentos US 6 899 994, US 2004/0260050, US 2005/0003285, US 2005/0170286 y US 2005/0123853. Además del aglutinante polimérico de esta realización, la capa formadora de imagen puede comprender adicionalmente uno o más co-aglutinantes. Los co-aglutinantes típicos son polímeros solubles en agua o dispersables en agua, tales como derivados de celulosa, alcohol polivinílico, ácido poliacrílico, ácido poli(met)acrílico, polivinilpirrolidona, polilactida, ácido polivinilfosfónico, copolímeros sintéticos tales como el copolímero de un (met)acrilato de alcoxiolietilenglicol. Algunos ejemplos específicos de co-aglutinantes se describen en los documentos US 2004/0260050, US 2005/0003285 y US 2005/0123853. Los precursores de plancha de impresión, cuya capa formadora de imagen comprende un aglutinante y opcionalmente un co-aglutinante de acuerdo con esta realización, se describen con más detalle en los documentos US 2004/0260050, US 2005/0003285 y US 2005/0123853, y comprenden opcionalmente un recubrimiento superior y una capa intermedia.

#### Tensioactivo

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

#### Sensibilizador

La composición fotocurable también puede comprender un sensibilizador. Los sensibilizadores altamente preferidos son sensibilizadores absorbedores de luz violeta que tienen un espectro de absorción entre 350 nm y 450 nm, preferiblemente entre 370 nm y 420 nm, más preferiblemente entre 390 nm y 415 nm. Algunos sensibilizadores preferidos particulares se divulgan en el documento EP 1 349 006 párrafo [0007] a [0009], en el documento EP-A-3103499, presentado el 22/09/2003, y en el documento WO 2004/047930, incluyendo las referencias citadas en esta solicitudes de patente. Otros sensibilizadores altamente preferidos son tintes absorbedores de luz infrarroja que tienen un espectro de absorción entre 750 nm y 1300 nm, preferiblemente entre 780 nm y 1.200 nm, más preferiblemente entre 800 nm y 1100 nm. Algunos sensibilizadores preferidos son tintes de heptametinaciano, especialmente los tintes descritos en el documento EP 1 359 008 del párrafo [0030] al [0032]. Otros sensibilizadores preferidos son sensibilizadores absorbedores de luz azul, verde o roja que tienen un espectro de absorción entre 450 nm y 750 nm. Los sensibilizadores útiles pueden seleccionarse entre los tintes sensibilizadores descritos en los documentos US 6 410 205, US 5 049 479, EP 1 079 276, EP 1 369 232, EP 1 369 231, EP 1 341 040, US 2003/0124460, EP 1 241 002 y EP 1 288 720.

#### Colorante

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

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

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

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

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

- Pigmentos de color azul que incluyen C.I. Pigment Blue 1, C.I. Pigment Blue 2, C.I. Pigment Blue 3, C.I. Pigment Blue 15:3, C.I. Pigment Blue 15:4, C.I. Pigment Blue 15:34, C.I. Pigment Blue 16, C.I. Pigment Blue 22, C.I. Pigment Blue 60 y similares; y C.I. Vat Blue 4, C.I. Vat Blue 60 y similares,
- 5 - Pigmentos de color rojo que incluyen C.I. Pigment Red 5, C.I. Pigment Red 7, C.I. Pigment Red 12, C.I. Pigment Red 48 (Ca), C.I. Pigment Red 48 (Mn), C.I. Pigment Red 57 (Ca), C.I. Pigment Red 57:1, C.I. Pigment Red 112, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 123, C.I. Pigment Red 168, C.I. Pigment Red 184, C.I. Pigment Red 202 y C.I. Pigment Red 209,
- Pigmentos de color amarillo que incluyen C.I. Pigment Yellow 1, C.I. Pigment Yellow 2, C.I. Pigment Yellow 3, C.I. Pigment Yellow 12, C.I. Pigment Yellow 13, C.I. Pigment Yellow 14C, C.I. Pigment Yellow 16, C.I. Pigment Yellow 17, C.I. Pigment Yellow 73, C.I. Pigment Yellow 74, C.I. Pigment Yellow 75, C.I. Pigment Yellow 83, C.I. Pigment Yellow 93, C.I. Pigment Yellow 95, C.I. Pigment Yellow 97, C.I. Pigment Yellow 98, C.I. Pigment Yellow 109, C.I. Pigment Yellow 110, C.I. Pigment Yellow 114, C.I. Pigment Yellow 128, C.I. Pigment Yellow 129, C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Yellow 150, C.I. Pigment Yellow 151, C.I. Pigment Yellow 154, C.I. Pigment Yellow 155, C.I. Pigment Yellow 180 y C.I. Pigment Yellow 185,
- 10 - Pigmentos de color naranja que incluyen C.I. Pigment Orange 36, C.I. Pigment Orange 43 y una mezcla de estos pigmentos,
- Pigmentos de color verde que incluyen C.I. Pigment Green 7, C.I. Pigment Green 36 y una mezcla de estos pigmentos,
- 20 - Pigmentos de color negro que incluyen los fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation, por ejemplo n.º 2300, n.º 900, MCF 88, n.º 33, n.º 40, n.º 45, n.º 52, MA 7, MA 8, MA 100 y n.º 2200 B; los fabricados por Columbian Carbon Co., Ltd., por ejemplo Raven 5750, Raven 5250, Raven 5000, Raven 3500, Raven 1255 y Raven 700; los fabricados por Cabot Corporation, por ejemplo Regal 400 R, Regal 330 R, Regal 660 R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300 y Monarch 1400, y los
- 25 fabricados por Degussa, por ejemplo Color Black FW 1, Color Black FW 2, Color Black FW 2 V, Color Black FW 18, Color Black FW 200, Color Black S 150, Color Black S 160, Color Black S 170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140 U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A y Special Black 4.

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

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

35 Los pigmentos pueden usarse con o sin someterlos a un tratamiento superficial de las partículas de pigmento. Preferiblemente, los pigmentos se someten a un tratamiento superficial. Los métodos de tratamiento superficial incluyen métodos de aplicación de un recubrimiento superficial de resina, métodos de aplicación de tensioactivo y métodos de enlace de un material reactivo (por ejemplo, un agente de acoplamiento de silano, un compuesto epoxi, poliisocianato o similares) a la superficie del pigmento. Algunos ejemplos adecuados de pigmentos con tratamiento

40 superficial son los pigmentos modificados descritos en el documento WO 02/04210. Específicamente, los pigmentos modificados de color azul descritos en el documento WO 02/04210 se prefieren como colorantes en la presente invención.

45 Los pigmentos tienen un tamaño de partícula que es preferiblemente menor de 10  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor de 5  $\mu\text{m}$  y especialmente preferiblemente menor de 3  $\mu\text{m}$ . El método para dispersar los pigmentos puede ser cualquier método de dispersión conocido que se usa para la producción de tinta o tóner o similares. Las máquinas de dispersión incluyen un dispersador ultrasónico, un molino de arena, un attritor, un molino de perlas, un súper molino, un molino de bolas, un dispersador de alta velocidad ("impeller"), un dosificador, un molino KD, un molino coloidal, un Dynatron, un molino de tres rodillos y un amasador de presión. Los detalles de los mismos se describen

50 en "Latest Pigment Applied Technology" (CMC Publications, publicado en 1986).

Un agente dispersante puede omitirse en la preparación de las dispersiones de los denominados pigmentos autodispersables. Ejemplos específicos de los pigmentos autodispersables son pigmentos que se someten a un tratamiento superficial de manera que la superficie del pigmento es compatible con el líquido dispersado. Ejemplos

55 típicos de pigmentos autodispersables en un medio acuoso son pigmentos que tienen grupos iónicos o ionizables o cadenas de óxido de polietileno acoplados a la superficie de la partícula. Ejemplos de grupos iónicos o ionizables son grupos ácidos o sales de los mismos tales como un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfórico o un grupo ácido fosfónico y sales de metales alcalinos de estos ácidos. Ejemplos adecuados de pigmentos autodispersables se describen en el documento WO 02/04210 y estos se prefieren en la presente invención. Se prefieren los pigmentos autodispersables de color azul en el documento WO 02/04210.

60

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

65

El colorante también puede ser un tinte. Puede usarse cualquier tinte conocido, tal como los tintes comercialmente

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

Típicamente, la cantidad de tinte en el recubrimiento puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,05 g/m<sup>2</sup> a 2 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente de aproximadamente 0,007 g/m<sup>2</sup> a 0,5 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente de aproximadamente 0,01 g/m<sup>2</sup> a 0,2 g/m<sup>2</sup>, lo más preferiblemente de aproximadamente 0,01 g/m<sup>2</sup> a 0,1 g/m<sup>2</sup>.

#### Agente formador de una imagen directamente visible

La capa fotopolimerizable u otra capa del recubrimiento también puede contener un agente de formación de una imagen directamente visible, es decir un compuesto capaz de modificar el color del recubrimiento a través la exposición. Tras la exposición a modo de imagen del precursor puede obtenerse una imagen visible, en lo sucesivo también denominada "imagen directamente visible". El agente de formación de una imagen directamente visible puede ser un compuesto tal como descrito en el documento EP-A-1 491 356, desde párrafo [0116] hasta [0119], página 19 y 20, y en el documento US 2005/8971, desde párrafo [0168] hasta [0172], página 17. Como agentes de formación de una imagen directamente se prefieren los compuestos descritos en la solicitud de patente PCT no publicada PCT/EP 2005/053141, presentada el 01/07/2005, línea 1 a la página 9 hasta línea 27 a la página 20. Son más preferidos los tintes absorbentes de rayos infrarrojos tal como se describen en la solicitud de patente no publicada EP 05 105 440.1, presentada el 21/06/2005, de la línea 32 página 5 a la línea 9 página 32.

#### Contraste

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

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

#### Capa superior

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

El espesor de recubrimiento de la capa superior es preferiblemente entre 0,25 y 1,75 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente entre 0,25 y 1,3 g/m<sup>2</sup> y lo más más preferiblemente entre 0,25 y 1,0 g/m<sup>2</sup>. En una realización más preferida de la

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

5 En una realización preferida, la composición y el espesor de la capa superior se optimizan para obtener una alta sensibilidad, una buena estabilidad a la luz diurna y una menor o ninguna formación de lodo durante el procesamiento. Para reducir la formación de lodo, la capa superior comprende menos alcohol polivinílico y alcohol polivinílico con un menor peso molecular, usándose preferiblemente un número de viscosidad menor de 26, más preferiblemente menor de 10 y un espesor tan bajo como sea posible pero mayor de 0,25 g/m<sup>2</sup>. Para mejorar la  
10 sensibilidad, se desea una buena barrera para el oxígeno, usando un alcohol polivinílico con un alto grado de hidrólisis, preferiblemente del 88-98% y un mayor espesor de la capa superior. Para mejorar la estabilidad a la luz diurna, se desea una pequeña penetración de oxígeno usando una barrera de oxígeno con una propiedad de barrera reducida para oxígeno, preferiblemente usando un espesor más pequeño de la capa superior y con un alcohol polivinílico que tiene un menor grado de hidrólisis. Debido a un buen equilibrio de estos elementos, puede obtenerse  
15 una propiedad optimizada para el precursor.

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

## 20 Exposición

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

## 30 Pre calentamiento

Después de esta etapa de exposición a modo de imagen, el precursor se calienta en una unidad de pre calentamiento para potenciar o acelerar la reacción de polimerización y/o la reacción de reticulación. Esta etapa de pre calentamiento se lleva a cabo dentro de un espacio de tiempo de menos de 10 minutos, preferiblemente  
35 menos de 5 minutos, más preferiblemente menos de 1 minuto, lo más preferiblemente el pre calentamiento se lleva a cabo inmediatamente después de la exposición a modo de imagen, es decir dentro de menos de 30 segundos. No hay límite de tiempo antes de que pueda iniciar el calentamiento, aunque el precursor se calienta tan pronto como sea posible después de exponerlo, normalmente después de unos pocos segundos para transportar la plancha a la unidad de pre calentamiento e iniciar el proceso de calentamiento. En esta etapa de calentamiento, el precursor se  
40 calienta a una temperatura de preferiblemente 80°C a 150°C y durante un tiempo de residencia de preferiblemente 5 segundos a 1 minuto. Preferiblemente, la unidad de pre calentamiento está provista con elementos calefactores tales como lámparas de IR, lámparas de UV, aire calentado, un rodillo metálico calentado, etc.

## 45 Lavado

Después de la etapa de pre calentamiento y antes de la etapa de revelado con la goma, el precursor puede lavarse en una estación de prelavado, con lo que al menos parte de la capa superior puede retirarse suministrando un líquido de lavado, es decir, agua o una solución acuosa, al recubrimiento del precursor. El líquido de lavado es preferiblemente agua, más preferiblemente agua corriente.

50 El término acuoso incluye agua o mezclas de agua con disolventes orgánicos miscibles en agua, tales como alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, 2-propanol, butanol, alcohol iso-amílico, octanol, alcohol cetílico, etc.; glicoles, por ejemplo etilenglicol, glicerina, N-metil pirrolidona, metoxipropanol y cetonas, por ejemplo 2-propanona y 2-butanona, etc. El disolvente orgánico miscible en agua puede estar presente en estas mezclas como máximo al  
55 50% en peso, preferiblemente menos del 20% en peso, más preferiblemente menos del 10% en peso y lo más preferiblemente no hay disolvente orgánico presente en la solución acuosa. La solución acuosa puede comprender adicionalmente un compuesto solubilizado o dispersado en agua o una mezcla de agua y un disolvente miscible en agua. Dichos compuestos pueden seleccionarse entre los compuestos de la solución de engomado como se ha descrito anteriormente.

60 El líquido de lavado usado en esta etapa tiene preferiblemente una temperatura que varía entre 15°C y 85°C, más preferiblemente entre 18°C y 65°C y lo más preferiblemente entre 20°C y 55°C.

65 La estación de prelavado puede comprender al menos una unidad de prelavado en la que el líquido de lavado se aplica al precursor por una técnica de pulverización, inyección a chorro, inmersión o recubrimiento, incluyendo el recubrimiento por centrifugación, el recubrimiento con rodillo, el recubrimiento boquillas de ranura ancha o el



recubrimiento por grabado o frotándolo con un paño impregnado o el recubrimiento por vertido bien a mano o en un aparato automático. Se prefieren las técnicas de pulverización, inyección a chorro, inmersión o recubrimiento.

Un ejemplo de una boquilla pulverizadora que puede usarse en la técnica de pulverización es una boquilla pulverizadora neumática del tipo SUJ1, disponible en el mercado en Spraying Systems Belgium, Bruselas. La boquilla pulverizadora puede montarse a una distancia de 50 mm a 200 mm entre la boquilla y el sustrato receptor. El caudal de la solución de pulverización puede ajustarse a 7 ml/min. Durante el proceso de pulverización puede usarse una presión de aire en el intervalo de  $4,80 \times 10^5$  Pascales sobre el cabezal de pulverización. Esta capa puede secarse durante el proceso de pulverización y/o después del proceso de pulverización. Algunos ejemplos típicos de boquillas de chorro que pueden usarse en la técnica de inyección a chorro son boquillas de chorro de tinta y boquillas de chorro por válvula.

Al menos una de las unidades de prelavado puede estar provista de al menos un rodillo para frotar y/o cepillar el recubrimiento mientras que se aplica el líquido de lavado al recubrimiento.

El líquido de lavado usado en la etapa de prelavado puede recogerse en un recipiente y el líquido de lavado puede usarse varias veces. El líquido de lavado puede rellenarse añadiendo agua fresca y/o una solución acuosa fresca al recipiente de la unidad de prelavado. Dicha agua fresca y solución acuosa fresca son, respectivamente, agua y solución acuosa que no se han usado antes para lavar un precursor. De una manera alternativa, el líquido de lavado puede usarse solo una vez, es decir, solo se aplica agua fresca o una solución acuosa fresca al recubrimiento mediante, preferiblemente, una técnica de pulverización o de inyección a chorro. Preferiblemente se usa agua corriente en esta manera alternativa.

La estación de prelavado puede comprender dos o más unidades de prelavado, preferiblemente dos o tres unidades de prelavado.

En una realización preferida de la presente invención, la estación de prelavado comprende una primera y segunda unidades de prelavado con lo que el precursor se lava en primer lugar en la primera unidad de prelavado y posteriormente se lava en la segunda unidad de prelavado. El precursor puede lavarse en primer lugar en la primera unidad de prelavado con el líquido de lavado que se ha usado en la segunda unidad de prelavado y, posteriormente, lavarse en la segunda unidad de prelavado con agua fresca o una solución acuosa fresca mediante, preferiblemente, una técnica de pulverización o de inyección a chorro. En una manera alternativa, las primera y segunda unidades de prelavado preferiblemente tienen la configuración de un sistema en cascada, con lo que el líquido de lavado usado para lavar el precursor en las primera y segunda unidades de prelavado está presente respectivamente en un primer y segundo recipiente y con lo que el líquido de lavado del segundo recipiente rebosa al primer recipiente cuando el agua fresca o la solución acuosa fresca se añade a la segunda unidad de prelavado.

En otra realización de la presente invención, la estación de prelavado puede comprender una primera, una segunda y una tercera unidades de prelavado, con lo que el precursor se lava en primer lugar en la primera unidad de prelavado, posteriormente en la segunda unidad de prelavado y finalmente en la tercera unidad de prelavado. El precursor puede lavarse en primer lugar en la primera unidad de prelavado con un líquido de lavado que se ha usado en la segunda unidad de prelavado, posteriormente se lava en la segunda unidad de prelavado con el líquido de lavado que se ha usado en la tercera unidad de prelavado y finalmente se lava en la tercera unidad de prelavado con agua fresca o solución acuosa fresca, preferiblemente por una técnica de pulverización o inyección a chorro. En una manera alternativa, las primera, segunda y tercera unidades de prelavado preferiblemente tienen la configuración de un sistema en cascada, con lo que los líquidos de lavado usados para lavar el precursor en las primera, segunda y tercera unidades de prelavado están presentes respectivamente en un primer, segundo y tercer recipiente y con lo que el líquido de lavado del tercer recipiente rebosa al segundo recipiente cuando el agua fresca o la solución acuosa fresca se añade a la tercera unidad de prelavado y el líquido de lavado del segundo recipiente rebosa al primer recipiente.

En otra realización de la presente invención, el líquido de lavado usado en cada una de las unidades de prelavado también puede regenerarse retirando el material insoluble presente en el líquido de lavado. La presencia de material insoluble en el líquido de lavado puede estar causada por diversas razones, por ejemplo, lavando un recubrimiento que contiene pigmento, por evaporación del disolvente o del agua del líquido de lavado o por sedimentación, coagulación o floculación de componentes en el líquido de lavado. El material insoluble puede retirarse por diversas técnicas tales como filtración, ultrafiltración, centrifugación o decantación. Un aparato adecuado para desechar una solución residual, tal como el líquido de lavado de la presente invención, se describe en el documento EP-A 747 773. El aparato puede conectarse al recipiente de una unidad de prelavado para regenerar el líquido de lavado usado por circulación del líquido de lavado sobre un filtro o una membrana de filtro. El líquido de lavado puede hacerse circular sobre el filtro o la membrana de filtro continuamente, periódicamente o durante el tiempo de lavado, o la circulación se regula mediante la medida de la turbidez o transparencia (es decir, la transmisión óptica) del líquido de lavado con lo que la circulación empieza cuando la turbidez supera un valor superior y se detiene cuando se alcanza un valor inferior. El valor de turbidez superior e inferior puede elegirse en relación con el grado de purificación deseado, generalmente la transmisión óptica del líquido de lavado no es menor del 50% de su valor al comienzo, preferiblemente no menor del 80%, más preferiblemente no menor del 95%.

En la presente invención, al menos parte de la capa superior puede retirarse en la etapa de lavado, preferiblemente más del 50% de la capa superior se retira, más preferiblemente más del 80%, lo más preferiblemente más del 95%. Preferiblemente, la capa fotopolimerizable no se extrae o solubiliza sustancialmente en la etapa de lavado, con lo que el líquido de lavado usado en la etapa de lavado no contiene componentes de la capa fotopolimerizable en una concentración menor del 2% en peso, más preferiblemente menor del 1% en peso de estos ingredientes de la capa fotopolimerizable, lo más preferiblemente menor del 0,5% en peso. Los componentes de la capa fotopolimerizable que se omiten preferiblemente tanto como sea posible en el líquido de lavado son monómero polimerizable, monómero multifuncional, iniciador, inhibidor y/o sensibilizador.

Procesamiento con goma

Después de la etapa de calentamiento en la unidad de precalentamiento o, cuando una etapa de lavado está presente, después de la etapa de lavado, el precursor se revela en una estación de engomado aplicando una solución de goma al recubrimiento del precursor, retirando de esta manera las áreas no expuestas de la capa fotopolimerizable del soporte y engomando la plancha en una sola etapa. La estación de engomado comprende al menos una unidad de engomado en la que la goma se aplica al precursor mediante una técnica de pulverización, inyección a chorro, inmersión o recubrimiento o frotándola con un paño impregnado o vertiéndola a mano o con un aparato automático.

Un ejemplo de una boquilla pulverizadora que puede usarse en la técnica de pulverización es una boquilla pulverizadora neumática del tipo SUJ1, disponible en el mercado en Spraying Systems Belgium, Bruselas. La boquilla pulverizadora puede montarse a una distancia de 50 mm a 200 mm entre la boquilla y el sustrato receptor. El caudal de la solución pulverizadora puede ajustarse a 7 ml/min. Durante el proceso de pulverización puede usarse una presión de aire en el intervalo de  $4,80 \times 10^5$  Pascales en el cabezal de pulverización. Esta capa puede secarse durante el proceso de pulverización y/o después del proceso de pulverización. Algunos ejemplos típicos de boquillas de chorro que pueden usarse en la técnica de inyección a chorro, son boquillas de chorro de tinta y boquillas de chorro por válvula.

Al menos una de las unidades de engomado puede estar provista de al menos un rodillo para frotar y/o cepillar el recubrimiento mientras que se aplica la goma al recubrimiento. La goma usada en la etapa de revelado puede recogerse en un recipiente y la goma puede usarse varias veces. La goma puede rellenarse añadiendo una solución de rellenado al recipiente de la unidad de engomado. De una manera alternativa, la solución de goma puede usarse solo una vez, es decir, sólo se aplica la solución de goma de partida al recubrimiento preferiblemente mediante una técnica de pulverización o inyección a chorro. Dicha solución de goma de partida es una solución de goma que no se ha usado antes para revelar un precursor y que tiene la misma composición que la solución de goma usada en el inicio del revelado.

Dicha solución de rellenado es una solución que puede seleccionarse a partir de una solución de goma de partida, una solución de goma concentrada, una solución de goma diluida, una solución de tensioactivo no iónico, agua, una solución de un tampón que tiene un pH que varía entre 4 y 7 o una goma de horneado. Una solución de goma concentrada o diluida es una solución que comprende una concentración respectivamente mayor o menor de aditivos de goma tal como se han definido anteriormente. Una solución de goma concentrada puede añadirse como solución de rellenado cuando la concentración de productos activos está por debajo de un nivel deseado en la solución de goma. Puede usarse una solución de goma diluida o agua cuando la concentración de productos activos está por encima de un nivel deseado en la solución de goma o cuando la viscosidad de la solución de goma aumenta o cuando el volumen de la solución de goma está por debajo de un nivel deseado, por ejemplo debido a la evaporación del disolvente o del agua. Una solución de un tensioactivo no iónico o una solución de un tampón pueden añadirse cuando la solución de goma necesita una mayor concentración de un tensioactivo o cuando es necesario controlar el pH de la solución de goma a un valor de pH deseado o a un valor de pH deseado en el intervalo de dos valores de pH, por ejemplo entre 4 y 7.

La adición de la solución de rellenado, es decir, el tipo y la cantidad de solución de rellenado puede regularse mediante la medición de al menos uno de los siguientes parámetros tales como el número y área del precursor de plancha revelado, el periodo de tiempo de revelado, el volumen en cada unidad de engomado (nivel mínimo y máximo), la viscosidad (o el aumento de viscosidad) de la solución de goma, el pH (o el cambio de pH) de la solución de goma, la densidad (o el aumento de la densidad) de la solución de goma y la conductividad (o el aumento de la conductividad) de la solución de goma o una combinación de al menos dos de ellos. La densidad (o el aumento de la densidad) de la solución de goma puede medirse con un densitómetro PAAR.

La solución de goma usada en esta etapa tiene preferiblemente una temperatura que varía entre 15°C y 85°C, más preferiblemente entre 18°C y 65°C y lo más preferiblemente entre 20°C y 55°C.

En una realización preferida de la presente invención, la estación de engomado comprende una primera y una segunda unidad de engomado, con lo que el precursor se revela en primer lugar en la primera unidad de engomado y posteriormente se revela en la segunda unidad de engomado. El precursor puede revelarse en primer lugar en la

primera unidad de engomado con una solución de goma que se ha usado en la segunda unidad de engomado, y posteriormente, revelarse en la segunda unidad de engomado con la solución de goma de partida, preferiblemente mediante una técnica de pulverización o de inyección a chorro. De una manera alternativa, las primera y segunda unidades de engomado preferiblemente tienen la configuración de un sistema en cascada, con lo que la solución de goma usada para revelar el precursor en las primera y segunda unidades de engomado están presentes respectivamente en un primer y un segundo recipiente, y en la que la solución de goma del segundo recipiente rebosa al primer recipiente cuando se añade la solución de rellenado en la segunda unidad de engomado. Opcionalmente, también puede añadirse una solución de rellenado a la primera unidad de engomado y esta solución de rellenado puede ser igual que la añadida a la segunda unidad de engomado o puede ser otra solución de rellenado, por ejemplo, puede añadirse una solución de goma diluida, una solución de un tensioactivo no iónico o agua como relleno a la primera unidad de engomado.

En otra realización de la presente invención, la estación de engomado comprende una primera, una segunda y una tercera unidad de engomado con lo que el precursor se revela en primer lugar en la primera unidad de engomado, posteriormente en la segunda unidad de engomado y finalmente en la tercera unidad de engomado. El precursor puede revelarse en primer lugar en la primera unidad de engomado con una solución de goma que se ha usado en la segunda unidad de engomado, revelarse posteriormente en la segunda unidad de engomado con la solución de goma que se ha usado en la tercera unidad de engomado y finalmente revelarse en la tercera unidad de engomado con la solución de goma de partida, preferiblemente mediante una técnica de pulverización o de inyección a chorro. En una manera alternativa, las primera, segunda y tercera unidades de engomado preferiblemente tienen la configuración de un sistema en cascada, con lo que la solución de goma usada para revelar el precursor en las primera, segunda y tercera unidades de engomado están presentes respectivamente en un primer, un segundo y un tercer recipiente y con lo que la solución de goma del tercer recipiente rebosa al segundo recipiente cuando la solución de rellenado se añade en la tercera unidad de engomado y con lo que la solución de goma del segundo recipiente rebosa al primer recipiente. Opcionalmente, también puede añadirse una solución de rellenado a la segunda unidad de engomado y/o la primera unidad de engomado y esta solución de rellenado puede ser igual a la añadida a la tercera unidad de engomado o puede ser otra solución de rellenado distinta, por ejemplo, puede añadirse una solución de goma diluida, una solución de un tensioactivo no iónico o agua como relleno a la segunda o primera unidad de engomado. En otra opción, también pueden añadirse dos soluciones de rellenado diferentes a una unidad de engomado, por ejemplo, una solución de goma de partida y agua.

En otra realización de la presente invención, la solución de goma usada en cada una de las unidades de engomado puede regenerarse retirando el material insoluble presente en la solución de goma de una unidad de engomado. La presencia de material insoluble en la solución de goma puede estar causada por varias razones, por ejemplo, por el revelado de un recubrimiento que contiene pigmento, por evaporación del disolvente o del agua de una solución de goma o por sedimentación, coagulación o floculación de componentes en la solución de goma. El material insoluble puede retirarse continuamente o de forma discontinua por diversas técnicas tales como filtración, ultrafiltración, centrifugación o decantación. Un aparato adecuado para desechar una solución de revelado residual tal como la solución de goma de la presente invención se describe en el documento EP-A-747 773. El aparato puede conectarse al recipiente de una unidad de engomado para regenerar la solución de goma usada haciendo circular la solución de goma sobre un filtro o una membrana de filtro. La solución de goma puede hacerse circular sobre el filtro o la membrana de filtro continuamente, periódicamente o durante el tiempo de revelado, o la circulación se regula mediante la medición de la turbidez o la transparencia (es decir, la transmisión óptica) de la solución de goma, con lo que la circulación se inicia cuando la turbidez supera un valor superior y se detiene cuando se alcanza un valor inferior. El valor superior e inferior de turbidez puede elegirse en relación con el grado de purificación deseado, generalmente la transmisión óptica de la solución de goma no es menor del 50% de su valor al comienzo, preferiblemente no menor del 80%, más preferiblemente no menor del 95%.

#### Secado

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la plancha puede secarse después de la etapa de procesamiento con la goma en una unidad de secado. En una realización preferida, la plancha se seca calentando la plancha en la unidad de secado que puede contener al menos un elemento calefactor seleccionado entre una lámpara de IR, una lámpara de UV, un rodillo metálico calentado o aire calentado. En una realización preferida de la presente invención, la plancha se seca con aire calentado como se sabe en la sección de secado de una máquina de revelado clásica.

#### Horneado

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la plancha puede calentarse en una unidad de horneado, opcionalmente después de secarla. En una realización preferida de la presente invención, cuando la plancha se calienta en una unidad de horneado, el precursor se revela usando una goma de horneado y la solución de goma se regenera preferiblemente añadiendo una goma de horneado regeneradora. Dicha goma de horneado regeneradora es una solución que puede seleccionarse entre una goma de horneado de partida, es decir, una solución que tiene la misma composición que la goma de horneado usada al inicio del revelado, una goma de horneado concentrada o una goma de horneado diluida, es decir, una solución que tiene una concentración mayor o menor, respectivamente,

de aditivos que la goma de horneado de partida, y agua.

La unidad de horneado puede contener al menos un elemento calefactor seleccionado entre una lámpara de IR, una lámpara de UV, un rodillo metálico calentado o aire calentado. La plancha se calienta preferiblemente en la unidad de horneado a una temperatura mayor de 150°C y menor que la temperatura de descomposición del recubrimiento, más preferiblemente entre 200°C y 295°C, lo más preferiblemente entre 250°C y 290°C. Normalmente se usa un tiempo de calentamiento más largo cuando se usa una temperatura de calentamiento menor y se usa un tiempo de calentamiento más corto cuando se usa una temperatura de calentamiento más alta. La plancha se calienta preferiblemente durante un periodo de tiempo de menos de 10 minutos, más preferiblemente menos de 5 minutos, lo más preferiblemente menos de 2 minutos.

En una realización preferida de la presente invención, la plancha se calienta por el método como se describe en el documento EP-A 1 506 854. En otra realización preferida de la presente invención, la plancha se calienta mediante el método como se describe en el documento WO 2005/015318.

En otra realización de la presente invención, la etapa de secado y la etapa de calentamiento pueden combinarse en una sola etapa, con lo que la plancha, después de la etapa de revelado con goma, se seca y se calienta en una estación de secado-horneado integrada.

Único aparato

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la unidad de precalentamiento y la unidad de engomado están acopladas entre sí mediante medios de transporte mecánico de plancha. Además, la unidad de engomado puede estar acoplado a la unidad de secado mediante medios de transporte mecánico de plancha. Además, la estación de secado puede estar acoplado a la unidad de horneado mediante medios de transporte mecánico de plancha. Además, la unidad de engomado también puede estar acoplado a la unidad de secado-horneado integrada mediante medios de transporte mecánico de plancha.

De acuerdo con la presente invención, la unidad de precalentamiento que está acoplada a la unidad de engomado está acoplada a la filmadora de planchas mediante medios de transporte mecánico de plancha en los que el precursor está protegido de la luz ambiente.

EJEMPLOS

Preparación del soporte de aluminio S-1

Se desengrasó una lámina de aluminio de 0,3 mm de espesor rociándola con una solución acuosa que contenía 26 g/l de NaOH a 65°C durante 2 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 1,5 segundos. A continuación, la lámina se granuló electroquímicamente durante 10 segundos usando una corriente alterna en una solución acuosa que contenía 15 g/l de HCl, 15 g/l de iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y 5 g/l de iones Al<sup>3+</sup> a una temperatura de 37°C y una densidad de corriente de aproximadamente 100 A/dm<sup>2</sup>. A continuación se decapó la lámina de aluminio mediante grabado con una solución acuosa que contenía 5,5 g/l de NaOH a 36°C durante 2 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 2 segundos. Seguidamente, la lámina se sometió a oxidación anódica durante 15 segundos en una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 50°C y una densidad de corriente de 17 A/dm<sup>2</sup>, después se lavó con agua desmineralizada durante 11 segundos y se trató posteriormente durante 3 segundos por pulverización de una solución que contenía 2,2 g/l de ácido polivinilfosfónico a 70°C, se enjuagó con agua desmineralizada durante 1 segundo y se secó a 120°C durante 5 segundos.

El soporte resultante se caracteriza por presentar una rugosidad superficial Ra de 0,35-0,4 µm, medida con el interferómetro NT1100, y por tener un peso anódico de 3,0 g/m<sup>2</sup>.

Preparación de la capa fotosensible P-1

Las composiciones de recubrimiento de la capa fotosensible P-1 se prepararon mezclando los ingredientes tal y como se especifican en la Tabla 2. La solución resultante se aplicó sobre un soporte. Después del recubrimiento, la plancha se secó durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación. La cantidad aplicada resultante es de 1,20 g/m<sup>2</sup>.

Tabla 2 : composiciones de las soluciones de la capa fotosensible

| COMPOSICIÓN / INGREDIENTES | P-1    |
|----------------------------|--------|
| Koma 30 (1) (g)            | 138,20 |
| FST 426R (2) (g)           | 8,82   |

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| Mono Z1620 (3) (g)           | 93,13  |
| Heliogene Blue D7490 (4) (g) | 55,97  |
| DISB (5) (g)                 | 2,92   |
| HABI (6) (g)                 | 4,42   |
| MBT (7) (g)                  | 0,20   |
| Hostanox 03 (8) (g)          | 0,34   |
| Edaplan LA411 (9) (g)        | 0,68   |
| Dowanol PM (10) (g)          | 526,39 |
| Butanona (g)                 | 168,92 |

- (1) Koma 30 es un copolímero de vinil butiral, alcohol vinílico y acetato de vinilo, esterificado con ácido trimelítico, 13,9% en peso, comercialmente disponible a través de Clariant,
- (2) FST 426R es una solución en 2-butanona que contiene el 88,2% en peso de un producto de reacción a partir de 1 mol de 2,2,4-trimetilhexametildiisocianato y 2 moles de hidroxietilmetacrilato (viscosidad 3,30 mm<sup>2</sup>/s a 25°C),
- (3) Mono Z1620 es una solución en 2-butanona que contiene el 30,1% en peso de un producto de reacción a partir de 1 mol de hexametildiisocianato, 1 mol de 2-hidroxietilmetacrilato y 0,5 mol de 2-(2-hidroxietil)-piperidina (viscosidad 1,7 mm<sup>2</sup>/s a 25°C),
- (4) Dispersión de Heliogene Blue D7490 (9,9% en peso, viscosidad 7,0 mm<sup>2</sup>/s a 25°C), marca comercial de BASF, como se define en el documento EP 1 072 956,
- (5) DISB es 1,4-di[3,5-dimetoxi, 4-isobutoxi-estiril]-benceno,
- (6) HABI es 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-1,2-bisimidazol,
- (7) MBT es 2-mercaptobenzotiazol,
- (8) Hostanox 03 es un antioxidante fenólico, comercialmente disponible a través de Clariant,
- (9) Edaplan LA411 es un tensioactivo (solución al 10% en peso en Dowanol PM<sup>®</sup>, marca comercial de Dow Chemical Company), obtenido de Munzing Chemie,
- (10) Dowanol PM es éter monometílico de propilenglicol, marca comercial de Dow Chemical Company.

20 Preparación de la capa superficial protectora OC-1

La capa fotosensible se recubrió de una solución acuosa que tiene la composición tal y como se especifica en la Tabla 3 y se secó a 110°C durante 2 minutos. El recubrimiento superficial protector protector formado de esta manera OC-1 tenía un espesor en seco de 1 g/m<sup>2</sup>.

25

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

| Componente   | OC-1   |
|--|--------|
| alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis del 88% en moles, viscosidad de 4 mPa.s en una solución al 4% en peso a 20°C)<br>(g)  | 9,73   |
| alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis del 88% en moles, viscosidad de 8 mPa.s en una solución al 4% en peso a 20°C)<br>(g)  | 4,25   |
| alcohol polivinílico completamente hidrolizado (grado de hidrólisis del 98% en moles; viscosidad de 6 mPa.s en una solución al 4% en peso a 20°C)<br>(g) | 8,50   |
| Acticide LA1206 (1)<br>(g)   | 0,05   |
| Lupasol P (2)<br>(g)   | 0,23   |
| Lutensol A8 (3)<br>(g)   | 0,22   |
| Agua<br>(g)  | 977,03 |

- (1) Acticide LA1206 es un biocida, comercialmente disponible a través de Thor,  
 (2) Lupasol P es una solución acuosa al 50% en peso de una polietilenimina, comercialmente disponible a través de BASF,  
 (3) Lutensol A8 (90% en peso) es un tensioactivo, comercialmente disponible a través de BASF.

5

Preparación de la plancha de impresión

El precursor se expuso con una energía de  $25 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  en una filmadora de planchas de luz violeta del tipo Advantage DL3850 (direccionabilidad : 1270 dpi).

10

Se llevó a cabo un precalentamiento en la sección de precalentamiento de una procesadora VSP-85 (velocidad de transporte = 1,2 m/min., temperatura de la plancha = 110°C). El tiempo entre el término de la exposición y el inicio del tratamiento de precalentamiento se hacía variar: 0,5, 1, 5, 10, 15, 30 y 60 minutos.

15

Tras precalentarse, las planchas de impresión se revelaron en la sección de revelado de una procesadora VSP-85 en una solución Goma-1 a una temperatura de 25°C y una velocidad de 1,2 m/min..

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

20

A 750 g de agua desmineralizada

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

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

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

10,4 g de citrato trisódico dihidrato,

25

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

2,08 g de Polyox WSRN-750 (disponible a través de Union Carbide), con agitación, y se añadió adicionalmente agua desmineralizada hasta 1000 g.

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

30

Las planchas de impresión se evaluaron inspeccionando la representación de luces de una trama 110 lpi. En la Tabla 4 los puntos con un % mínimo que eran perfectamente o casi perfectamente visibles sobre la plancha de impresión se muestran en función del tiempo entre el término de la exposición y el inicio del precalentamiento (tiempo  $\Delta$  (min.)).

35

Tabla 4 : representación de luces en función del tiempo  $\Delta$

| Tiempo $\Delta$ (min.) | Representación de luces 110 lpi |
|------------------------|---------------------------------|
| 0,5                    | 3 %                             |
| 1                      | 3 %                             |
| 5                      | 3 %                             |
| 10                     | 4 %                             |
| 15                     | 5 %                             |
| 30                     | 6 %                             |
| 60                     | 6 %                             |

40

La Tabla 4 muestra claramente que la representación de luces decrece con el aumento del tiempo entre el término de la exposición y el inicio del precalentamiento (tiempo  $\Delta$ ). Cuando el tiempo  $\Delta$  se encuentra entre 0,5 y 5 minutos, un patrón de puntos 3% todavía es visible sobre la plancha de impresión procesada. Cuando el tiempo  $\Delta$  es de 30 o 60 minutos, el patrón de puntos 3% (incluso los patrones de puntos 4% y 5%) ya no es visible.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método para fabricar una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de:
  - a) proporcionar un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende
    - (i) un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto de una capa hidrófila,
    - (ii) un recubrimiento sobre dicho soporte que comprende una capa fotopolimerizable y opcionalmente una capa intermedia entra la capa fotopolimerizable y el soporte, en el que la capa fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable, un iniciador de polimerización y un aglutinante,
  - 10 b) exponer a modo de imagen dicho recubrimiento en una filmadora de planchas,
  - c) calentar el precursor en una unidad de precalentamiento dentro de un espacio de tiempo de menos de 10 minutos tras la etapa (b),
  - 15 d) tratar el precursor en una estación de engomado que comprende al menos una unidad de engomado, aplicando una solución de goma al precursor, eliminando así áreas no expuestas de la capa fotopolimerizable del soporte y engomando la plancha en una única etapa, caracterizado porque la unidad de precalentamiento está acoplada a dicha filmadora de planchas mediante medios de transporte mecánico de plancha en los que el precursor está protegido de la luz ambiente.
- 20 2. Método según la reivindicación 1, en el que el espacio de tiempo es inferior a 5 minutos.
3. Método según la reivindicación 1, en el que el espacio de tiempo es inferior a 1 minuto.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa (c) dicho precursor se calienta en dicha unidad de precalentamiento a una temperatura de entre 80°C y 150°C.
- 25 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa (c) dicho precursor se calienta en dicha unidad de precalentamiento durante un tiempo de residencia de entre 5 segundos y 1 minuto.
- 30 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha unidad de precalentamiento está provista de un elemento calefactor tal como una lámpara de IR, una lámpara de UV, aire calentado o un rodillo metálico calentado.
- 35 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha unidad de precalentamiento está acoplada a la unidad de engomado mediante medios de transporte mecánico de plancha.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha solución de goma tiene un valor de pH de entre 3 y 9.
- 40 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha solución de goma tiene un valor de pH de entre 5 y 8,5.
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha solución de goma contiene un compuesto protector de superficie y en el que tras la etapa (d) la plancha está recubierta de una capa que contiene entre 0,005 y 20 g/m<sup>2</sup> de dicho compuesto protector de superficie.