

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 669**

51 Int. Cl.:

C08K 5/3417 (2006.01)

C08K 5/47 (2006.01)

C09B 23/00 (2006.01)

B41M 5/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2008 E 08172137 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 2072570**

54 Título: **Precursor de plancha de impresión litográfica.**

30 Prioridad:

20.12.2007 EP 07123764

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

28.11.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CALLANT, PAUL

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 523 669 T3

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

DESCRIPCIÓN

Precursor de plancha de impresión litográfica.

5 CAMPO DE LA INVENCION

La invención hace referencia a un precursor de plancha de impresión litográfica negativa termosensible.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

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

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

25 Muchas solicitudes de patente describen precursores de plancha de impresión negativos termosensibles que comprenden partículas de polímero termoplástico cuyo mecanismo de formación de imagen está basado en la coalescencia o la coagulación de las partículas de polímero. Por ejemplo en los documentos EP-A 770 494, EP-A 770 495, EP-A 770 496 y EP-A 770 497 se describen precursores de plancha de impresión que comprenden partículas termoplásticas que se procesan, tras la exposición, en prensa ("on press") suministrando tinta y/o una solución de mojado.

30 En los documentos EP-A 1 342 568 y WO 2006/037716 se describe un método de fabricación de una plancha impresión litográfica en el que un precursor que comprende partículas termoplásticas se procesa, tras la exposición, en una solución de goma. En los documentos EP-A 1 614 539 y EP-A 1 614 540 se describe un método de fabricación de una plancha impresión litográfica en el que un precursor que comprende partículas termoplásticas se procesa, tras la exposición, en una solución alcalina.

35 En los documentos EP-A 1 736 312 y EP-A 1 910 082 se describen precursores de plancha de impresión litográfica que comprenden partículas termoplásticas y un tinte absorbente de rayos infrarrojos, en el que el tinte absorbente de rayos infrarrojos es capaz de formar una imagen directamente visible por exposición a la radiación infrarroja. La imagen directamente visible se forma a través de una transformación química del tinte absorbente de rayos infrarrojos durante la exposición a la radiación infrarroja.

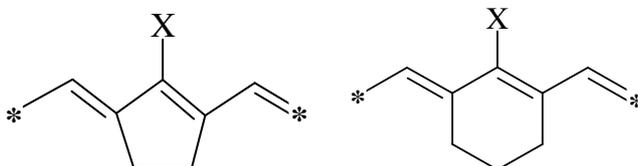
40 Los precursores capaces de formar una imagen directamente visible por exposición a la radiación infrarroja son muy adecuados para usarse en un sistema de procesado instalado en una prensa, en el que el precursor expuesto está montado en la prensa y las áreas sin imagen se eliminan posteriormente al aplicarle tinta y/o una solución de mojado al precursor montado. La formación de una imagen directamente visible permite realizar una inspección visible del precursor no procesado antes de montarlo en la prensa.

45 En los documentos EP-A 1 859 935 y EP-A 1 859 936 se describe un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende partículas termoplásticas que tienen un tamaño de partícula medio de entre 10 y 40 nm y en el que la cantidad del tinte absorbente de rayos infrarrojos se ajusta en función del tamaño de partícula de las partículas de polímero.

50 En el documento EP-A 08 105 354.8 (presentado el 16.09.2008) se divulga un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende un recubrimiento aplicado sobre un soporte que tiene una superficie hidrófila, conteniendo dicho recubrimiento partículas de polímero termoplástico y un tinte absorbente de radiación

infrarroja, caracterizado porque el tinte contiene un sustituyente seleccionado entre el bromo y el yodo.

Se han divulgado varios tintes absorbentes de rayos infrarrojos que pueden utilizarse en precursores de plancha de impresión. Tal y como se muestra a continuación, la mayor parte de ellos cuenta con un anillo de 5 o 6 miembros como elemento estructural central.



La síntesis de tintes absorbentes de rayos infrarrojos que tienen un anillo de 5 o 6 miembros de este tipo es relativamente sencilla. Varios de ellos se encuentran disponibles comercialmente y aportan suficientes propiedades litográficas a los precursores que los contienen.

Sin embargo, se ha observado que un inconveniente de los precursores que comprenden tales tintes absorbentes de rayos infrarrojos conocidos podría ser una estabilidad deficiente al almacenarlos en condiciones de luz del día. Parece que tales tintes absorbentes de rayos infrarrojos podrían estar sometidos a una oxidación cuando los precursores se almacenan en condiciones de luz del día. Esta inestabilidad puede resultar en una pérdida de sensibilidad, un empeoramiento del comportamiento de limpieza, es decir, de la eliminación de las áreas sin imagen durante el revelado, y un cambio de color en el precursor. Estos fenómenos pueden tornarse más pronunciados cuando el almacenamiento en condiciones de luz del día es prolongado. La exposición a la luz del día puede darse, por ejemplo, en el precursor superior de una pila de precursores cargados en una filmadora de planchas. Se ha observado que, cuando se reanuda el proceso de fabricación de planchas, por ejemplo, tras un par de días, las propiedades litográficas del precursor superior de una pila de precursores pueden haber variado con respecto a las propiedades del resto de precursores de la pila.

RESUMEN DE LA INVENCION

Un objeto de la presente invención es proporcionar precursores de plancha de impresión litográfica que comprenden partículas termoplásticas y un tinte absorbente de rayos infrarrojos, en el que el precursor tiene una estabilidad mejorada a la luz del día.

El objeto de la presente invención se logra utilizando un precursor de plancha de impresión litográfica según la reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes se describen realizaciones preferidas de la presente invención.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

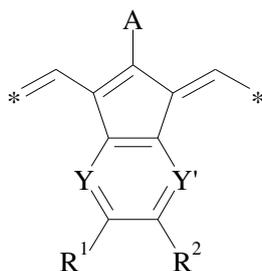
Las Figuras 1 a 6 muestran los espectros ERD de, respectivamente, PPP-01, PPP-02, PPP-09, PPP-14, PPP12 y PPP-11 en función del tiempo de exposición a la luz del día.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Tinte absorbente de rayos infrarrojos (tinte IR)

Se ha observado que los tintes absorbentes de rayos infrarrojos que tienen como elemento estructural central un anillo de 5 o 6 miembros son sensibles a la oxidación por exposición a la luz del día del precursor que los contiene, tal y como se ha indicado anteriormente. Se ha descubierto que tal oxidación puede traducirse en un cambio sustancial del espectro de absorción del tinte absorbente de rayos infrarrojos por exposición a la luz del día. A menudo, estos cambios espectrales tienen como resultado una reducción de la absorción en la región infrarroja del espectro y un aumento de la absorción en la región visible del espectro. Esto puede resultar en una disminución de la sensibilidad del precursor a la radiación infrarroja y en un cambio de color del precursor.

Ahora se ha descubierto que los precursores de plancha de impresión litográfica que comprenden partículas termoplásticas y un tinte absorbente de rayos infrarrojos caracterizado porque el tinte absorbente de rayos infrarrojos contiene un elemento estructural según la Fórmula I se caracterizan por una estabilidad mejorada a la luz del día.



Fórmula I

5 en la que

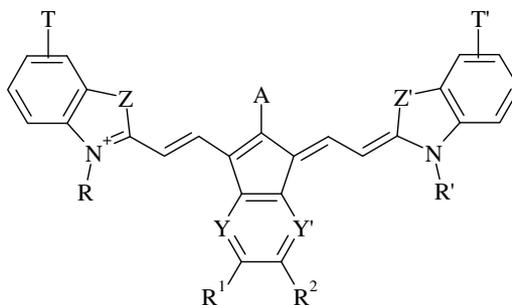
A representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, aralquilo o arilo opcionalmente sustituido o un átomo de halógeno, $-OR^c$, $-SR^d$, $-SO_2R^e$, $-NR^fR^g$, $-NR^h(SO_2R^i)$ o $-NR^j(CO_2R^k)$, en los que R^c representa un grupo arilo opcionalmente sustituido, R^d representa un grupo alquilo, aralquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, R^e representa un grupo alquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, R^f representa un grupo alquilo, aralquilo o arilo opcionalmente sustituido, R^g representa un grupo arilo opcionalmente sustituido, R^h representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido, R^i representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido o $-NR^{i1}R^{i2}$ en el que R^{i1} y R^{i2} representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido, R^j representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido y R^k representa un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

10 Y e Y' representan independientemente $-CH-$ o $-N-$,

R^1 y R^2 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido o representan los átomos necesarios para formar un anillo,

* representa las posiciones de enlace al resto de la molécula.

15 Preferiblemente, el tinte absorbente de rayos infrarrojos tiene una estructura según la Fórmula II:



Fórmula II

25 en la que

A, Y, Y' , R^1 y R^2 tienen el mismo significado que en la Fórmula I,

T y T' representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo ciano, $-CO_2R^k$, $-CONR^mR^n$, $-SO_2R^o$, $-SO_2NR^pR^q$ o un anillo benzo fusionado opcionalmente sustituido en los que R^1 y R^m representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido, R^n representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido y R^o y R^p representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido,

R^k , R^m y R^n representan independientemente un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

Z y Z' representan independientemente $-S-$, $-CH=CH-$ o $-CR^aR^b-$,

30 R^a y R^b representan un grupo alquilo, aralquilo o arilo opcionalmente sustituido.

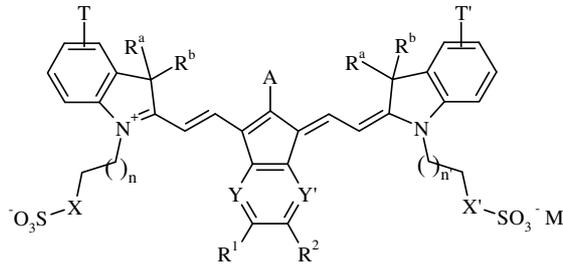
Cuando se emplean partículas de polímero aniónicamente estabilizadas, se prefiere que R y R' sean grupos alquilo anión-sustituidos. Los grupos alquilo anión-sustituidos preferidos se seleccionan entre:

- 40 $^*-(CH_2)_m-X-SO_3^- M^+$,
 $^*-(CH_2)_m-X-PO(OH)O^- M^+$,
 $^*-(CH_2)_m-(CH_2)CO_2^- M^+$,



en las que
 m representa un número entero de 0 a 4,
 X representa O, S o -CH₂-,
 M⁺ representa un catión monovalente,
 * representa la posición de enlace al resto de la molécula.

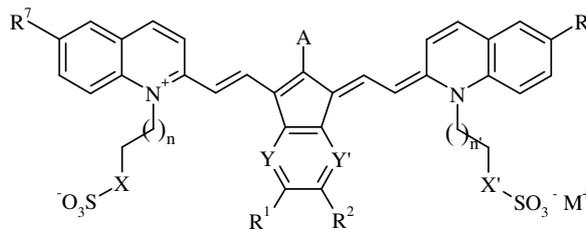
Según otra realización preferida, el tinte absorbente de rayos infrarrojos tiene una estructura según la Fórmula III:



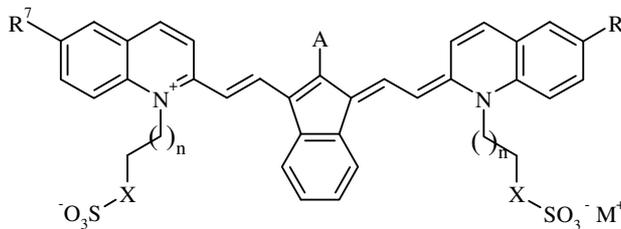
Fórmula III

en la que
 A, T, T', Y, Y', R¹, R², R^a y R^b tienen el mismo significado que en la Fórmula II,
 X y X' representan independientemente O, S o -CH₂-,
 n y n' representan un número entero de 0 a 3,
 M⁺ representa un catión monovalente.

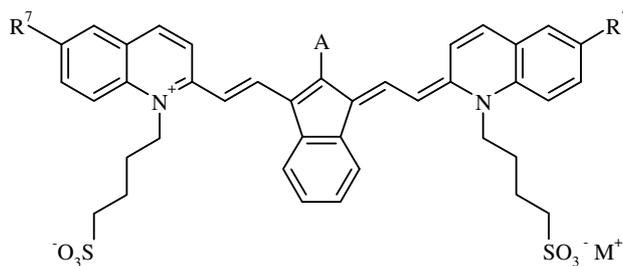
También se prefieren como tintes absorbentes de rayos infrarrojos los tintes que tienen una estructura según las Fórmulas IV, VII y VIII:



Fórmula IV



Fórmula VII

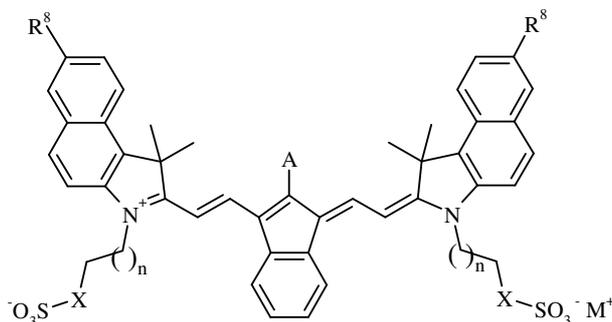


Fórmula VIII

5 en las que
 X , X' , n , n' , Y , Y' , M^+ , R^1 y R^2 tienen el mismo significado que en la Fórmula III,
 R^7 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo alcoxi.

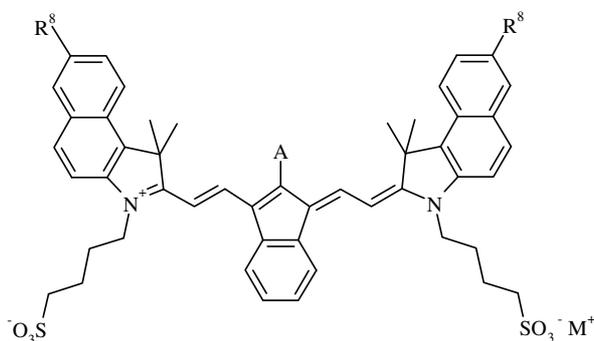
10 Una ventaja de los tintes absorbentes de rayos infrarrojos según las Fórmulas IV, VII y VIII pueden ser las características de absorción. La introducción de un elemento estructural según la Fórmula I puede resultar en un espectro de absorción del tinte absorbente de rayos infrarrojos que no sea óptimo para una exposición a radiación infrarroja, por ejemplo, a 830 nm. Los tintes absorbentes de rayos infrarrojos según la Fórmula IV, VII o VIII, con grupos quinolinio laterales, pueden caracterizarse por tener un espectro de absorción más óptimo para una exposición a 830 nm así.

15 Los tintes absorbentes de rayos infrarrojos que presentan una estructura según las Fórmulas V y VI son especialmente preferidos con vistas a optimizar la característica absorbente de los tintes absorbentes de rayos infrarrojos ante una exposición a 830 nm.



20

Fórmula V



25

Fórmula VI

en las que
 X , n , A y M^+ tienen el mismo significado que en la Fórmula III,
 R^8 representa un átomo de hidrógeno o Br.

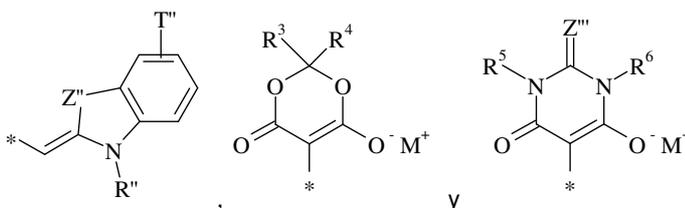
30

Preferiblemente, el grupo A en la Fórmula I a VIII puede seleccionarse entre H, Cl, $-SR^d$, $-SO_2R^e$, $-NR^fR^g$, -

$\text{NR}^h(\text{SO}_2\text{R}^j)$ y $\text{-NR}^j(\text{CO}_2\text{R}^k)$, en los que R^d , R^e , R^f , R^g , R^h , R^i , R^j y R^k tienen el mismo significado que el indicado anteriormente.

5 En otra realización preferida, el grupo A en la Fórmula I a VIII representa $\text{-NR}^h(\text{SO}_2\text{R}^j)$ o $\text{-NR}^j(\text{CO}_2\text{R}^k)$, en los que R^h , R^i , R^j y R^k tienen el mismo significado que el indicado anteriormente. Preferiblemente, estos compuestos pueden prepararse según el método descrito en el documento EP-A 07 123 764.8 (presentado el 20.12.2007).

El grupo A en la Fórmula I a VIII también se puede seleccionar entre:



en las que

Z'' representa -S- , -CH=CH- o $\text{-CR}^a\text{R}^b\text{-}$,

R^a y R^b representan un grupo alquilo, aralquilo o arilo opcionalmente sustituido,

15 Z''' representa O o S,

R'' representa un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

T'' representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo ciano, $\text{-CO}_2\text{R}^k$, $\text{-CONR}^l\text{R}^m$, $\text{-SO}_2\text{R}^n$, $\text{-SO}_2\text{NR}^o\text{R}^p$ o un anillo benzo fusionado opcionalmente sustituido en los que R^l y R^m

20 representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido, R^n representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido y R^o y R^p representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido,

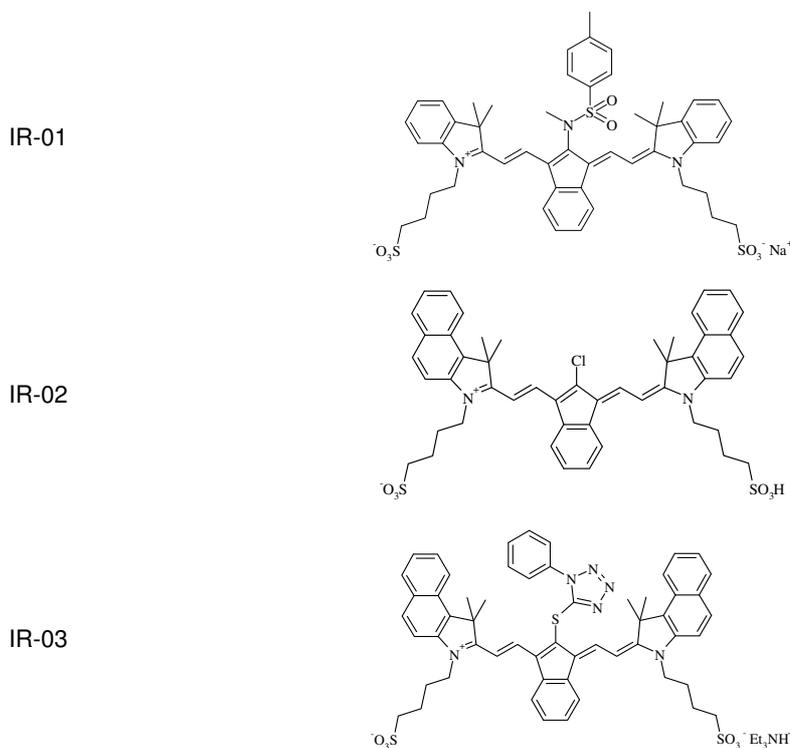
R^3 , R^4 , R^5 y R^6 representan independientemente un grupo alquilo, aralquilo o arilo opcionalmente sustituido,

M^+ representa un catión monovalente,

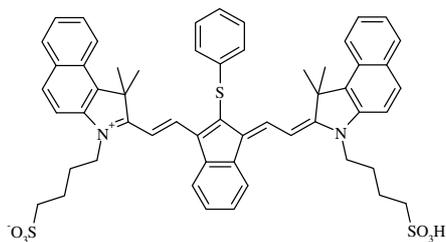
* representa la posición de enlace al resto de la molécula.

25

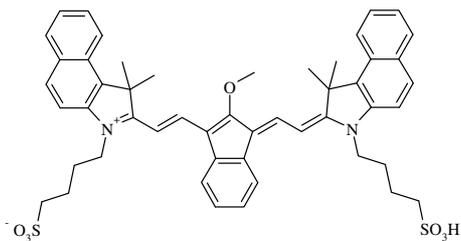
En la tabla siguiente se enumeran ejemplos de tintes absorbentes de rayos infrarrojos según la presente invención.



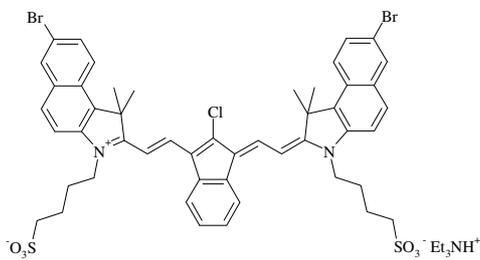
IR-04



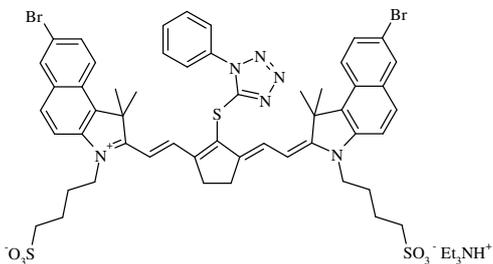
IR-05



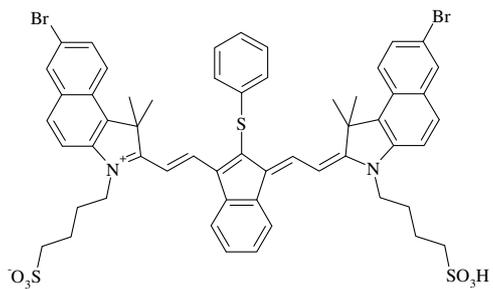
IR-06



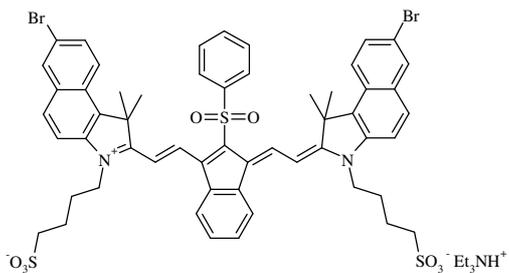
IR-07



IR-08

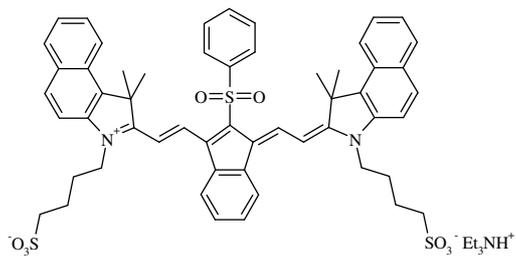


IR-09

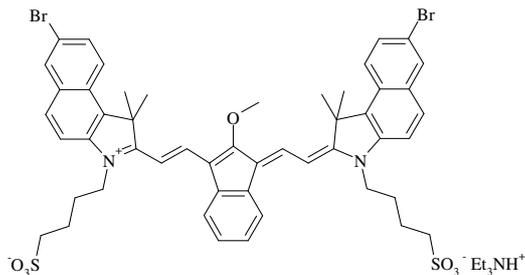


ES 2 523 669 T3

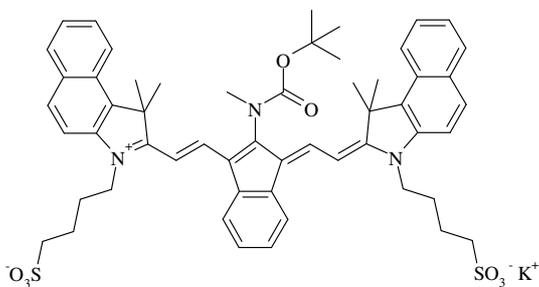
IR-10



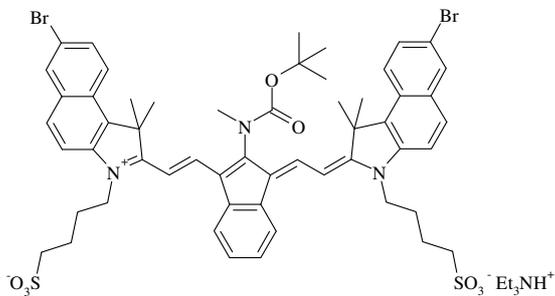
IR-11



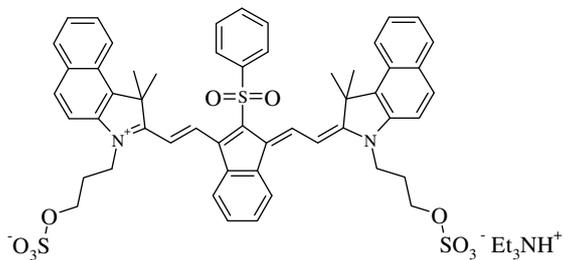
IR-12



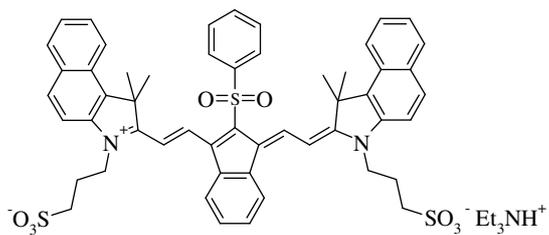
IR-13



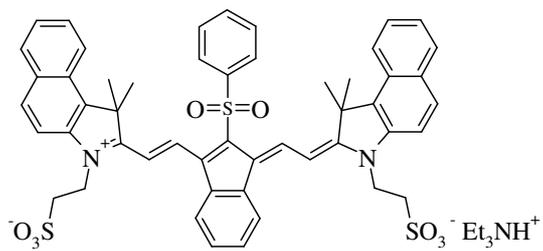
IR-14



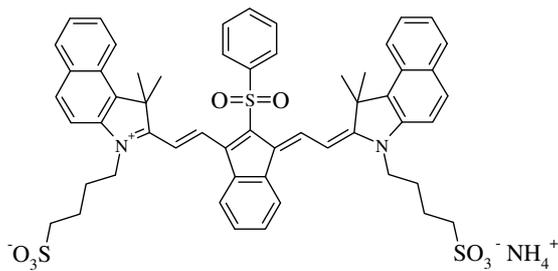
IR-15



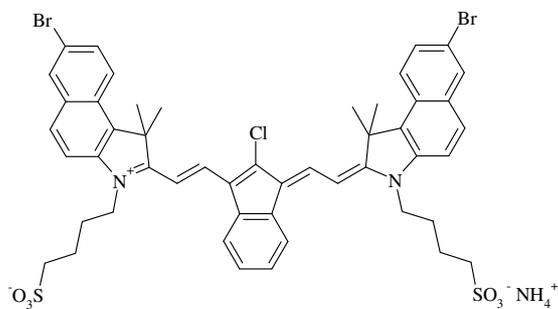
IR-16



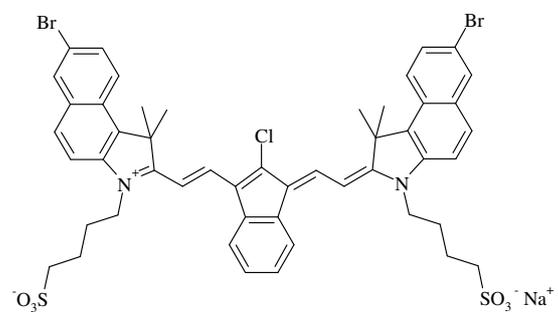
IR-17



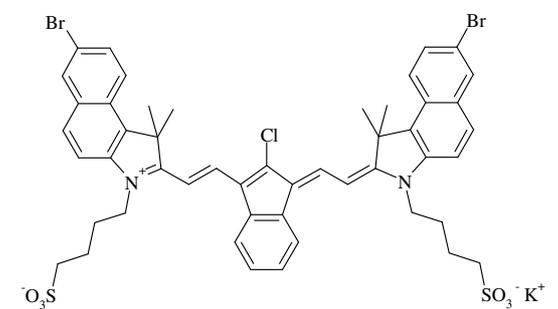
IR-18

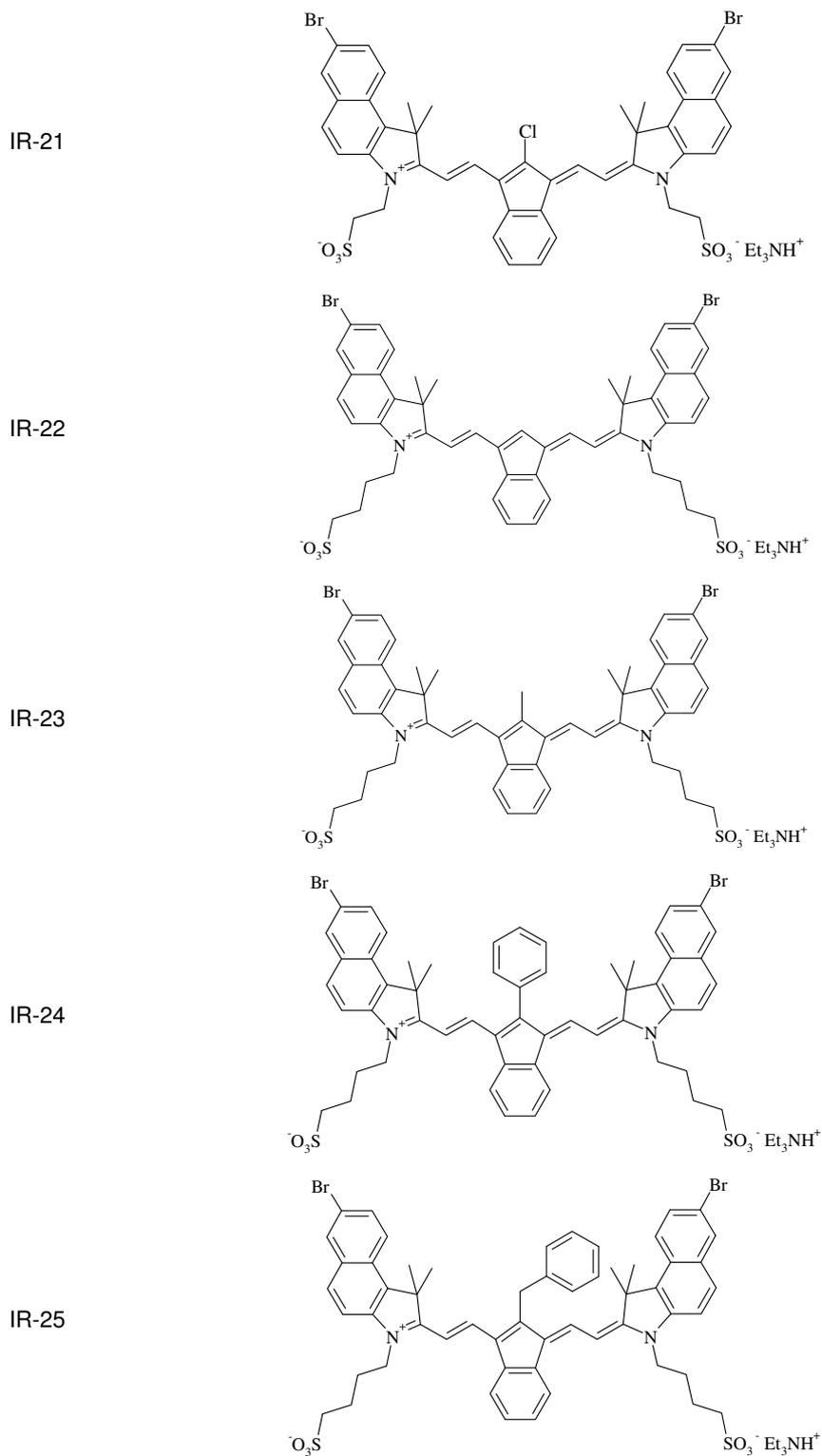


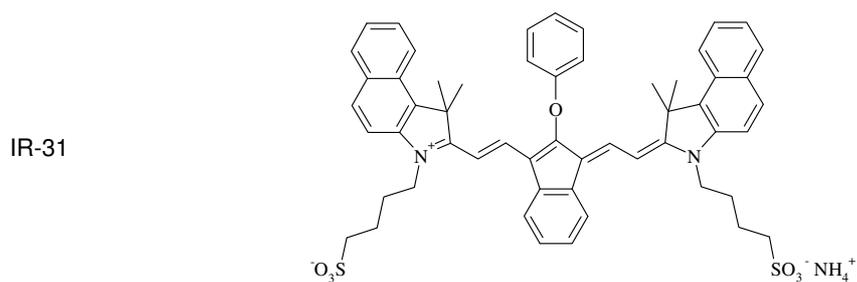
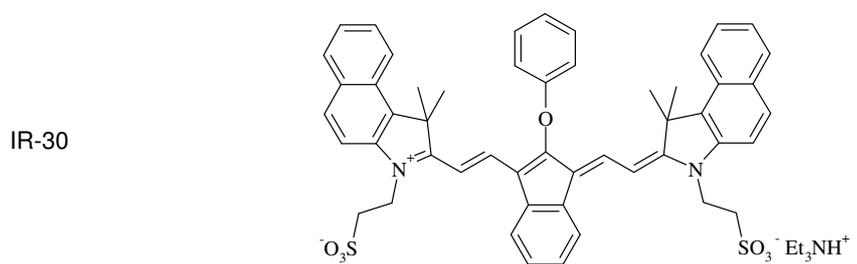
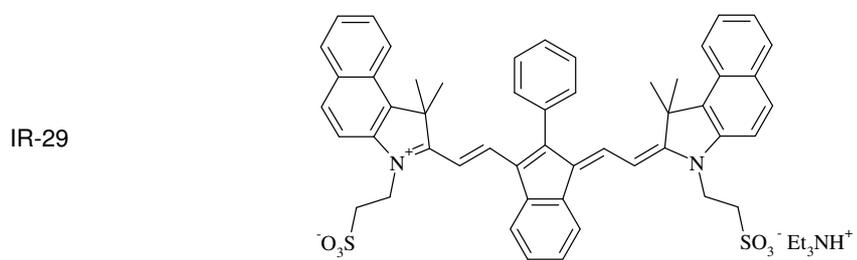
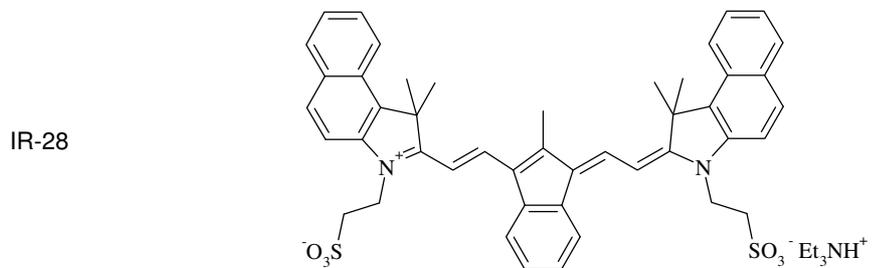
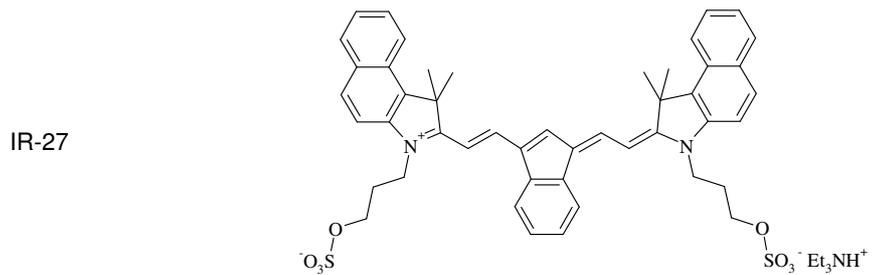
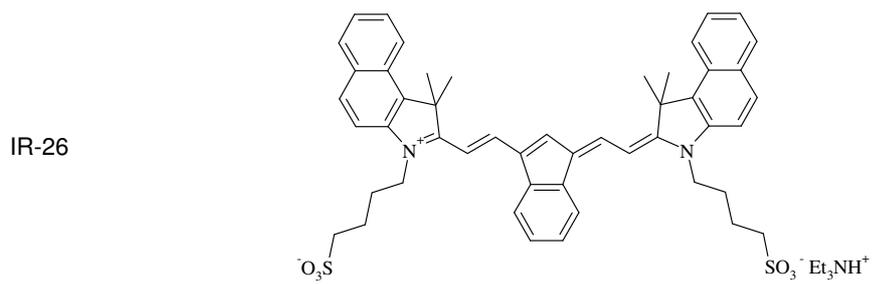
IR-19



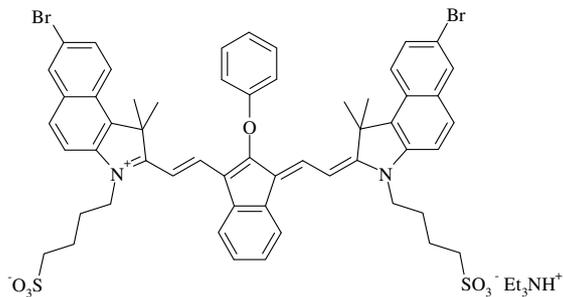
IR-20



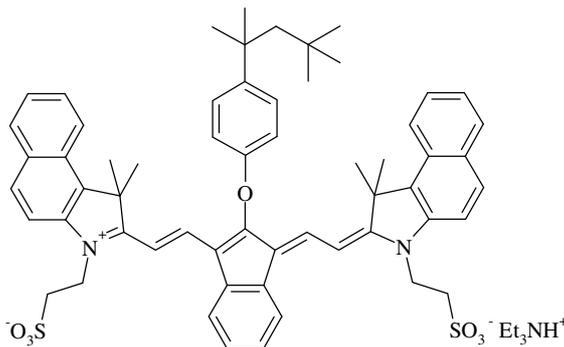




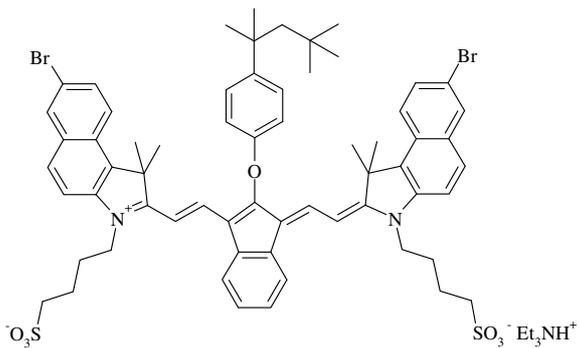
IR-32



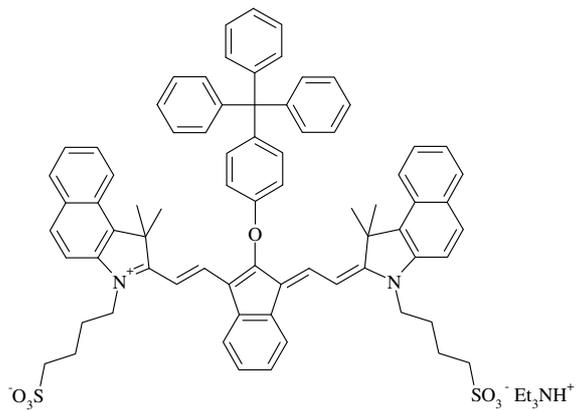
IR-33

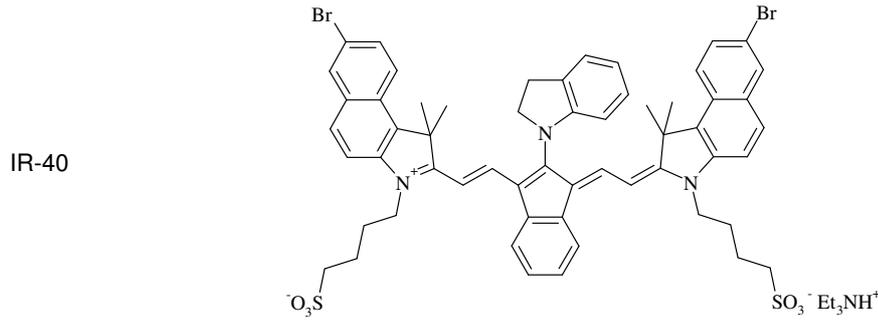
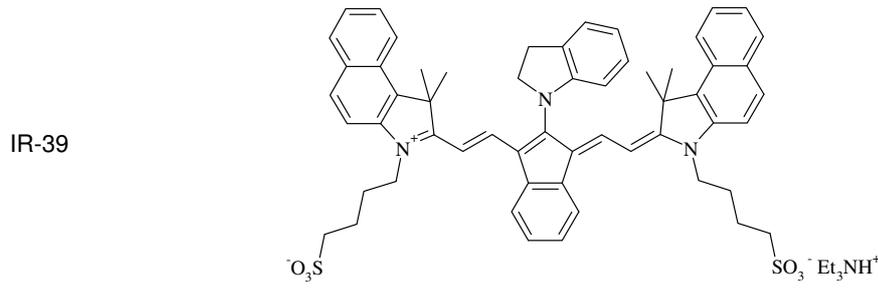
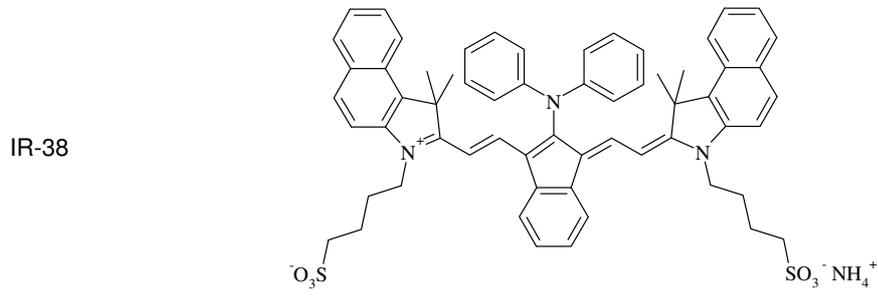
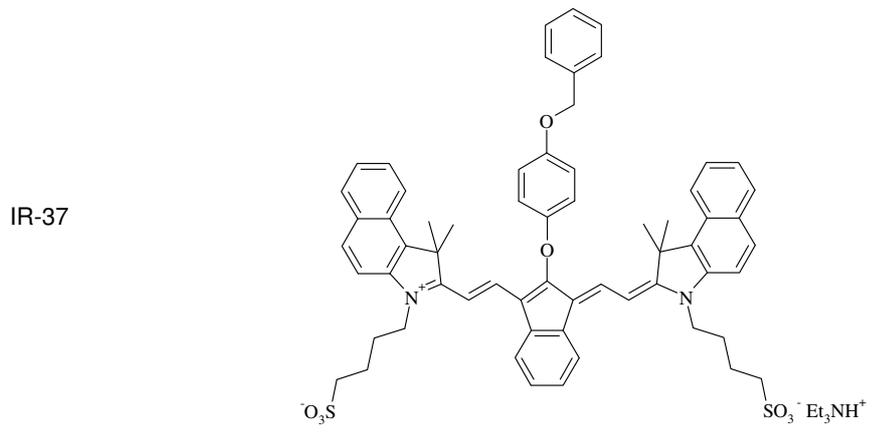
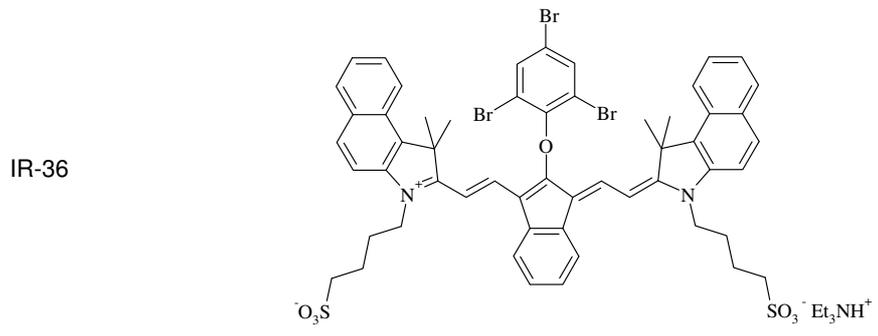


IR-34

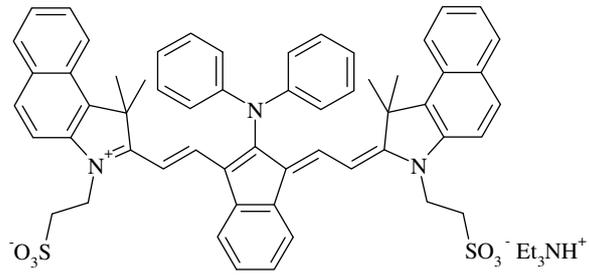


IR-35

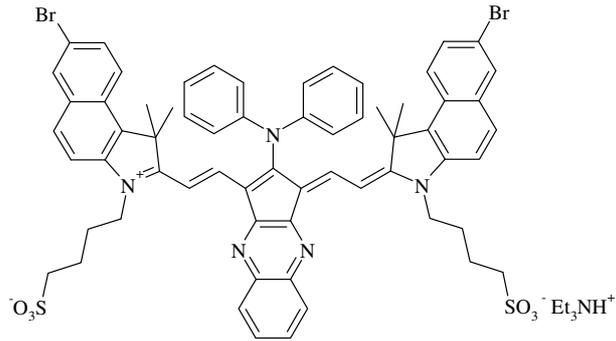




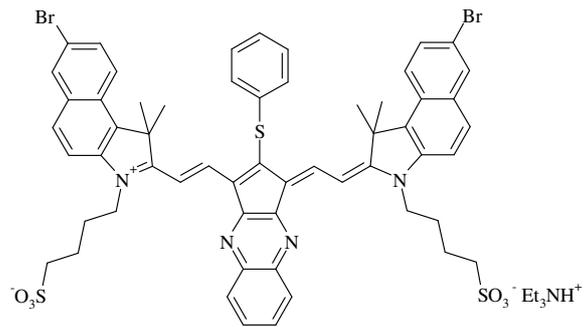
IR-41



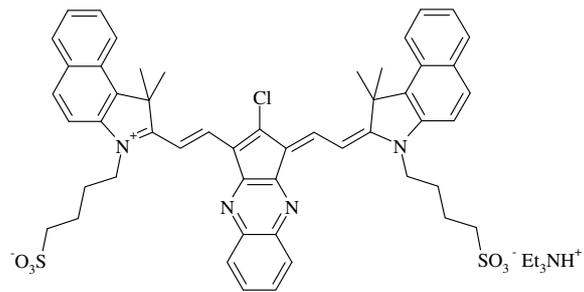
IR-42



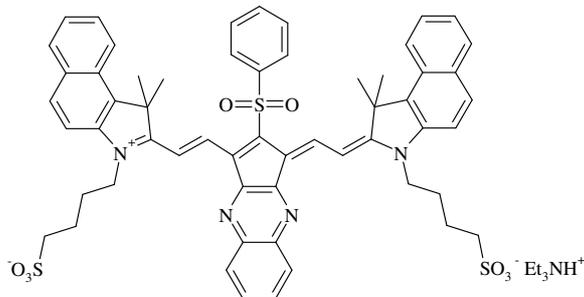
IR-43



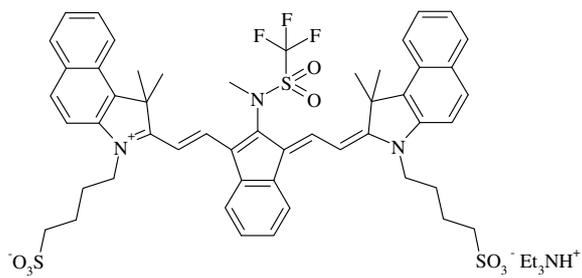
IR-44



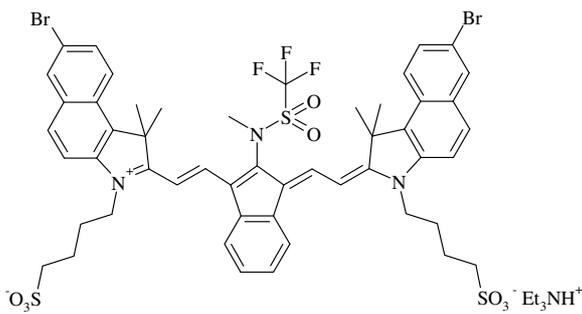
IR-45



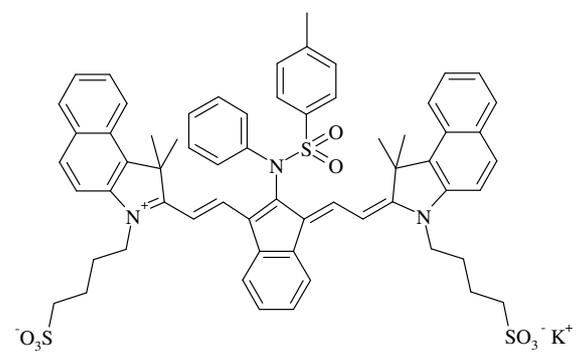
IR-46



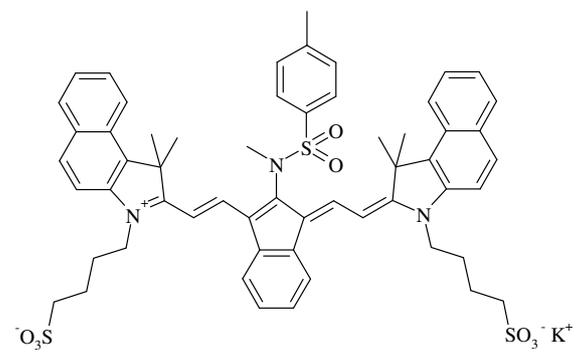
IR-47



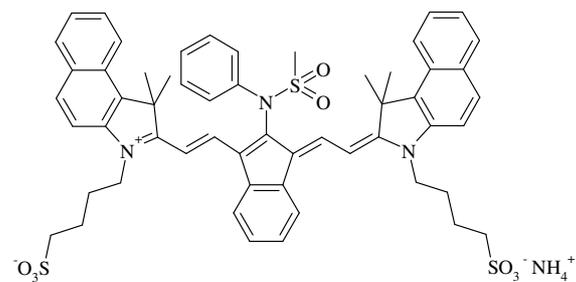
IR-48



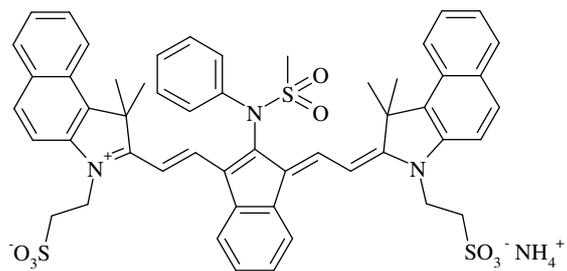
IR-49



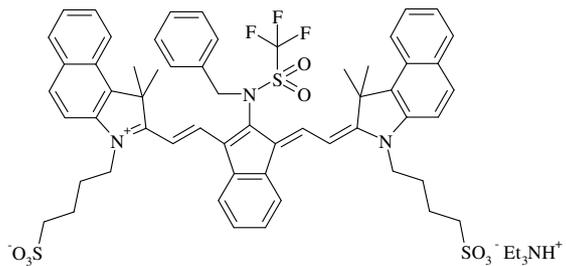
IR-50



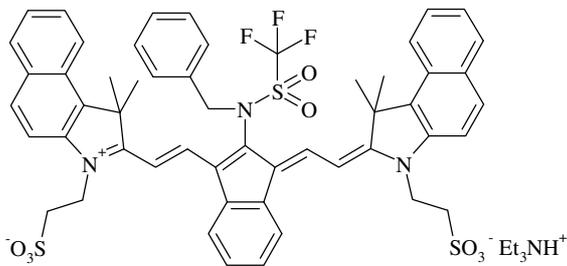
IR-51



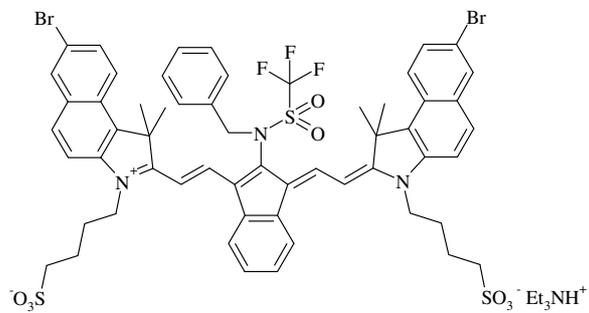
IR-52



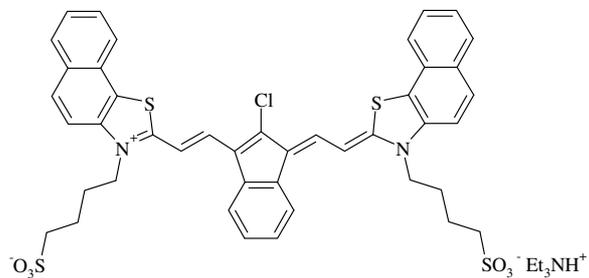
IR-53



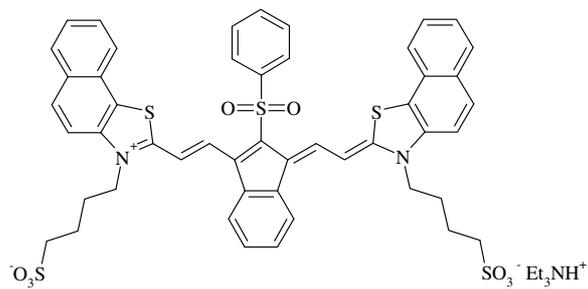
IR-54



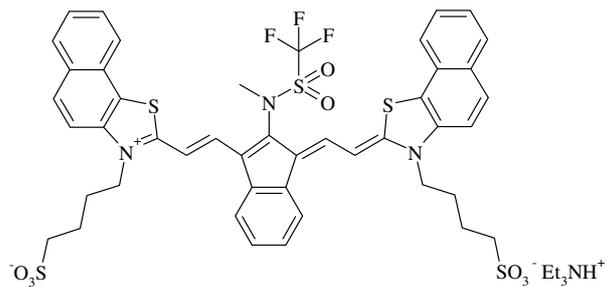
IR-55



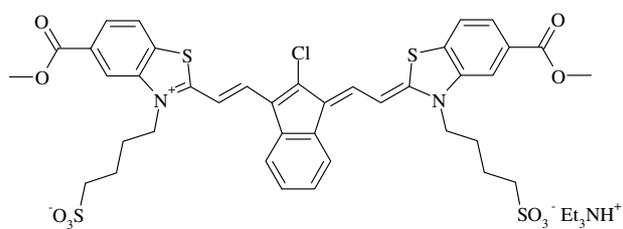
IR-56



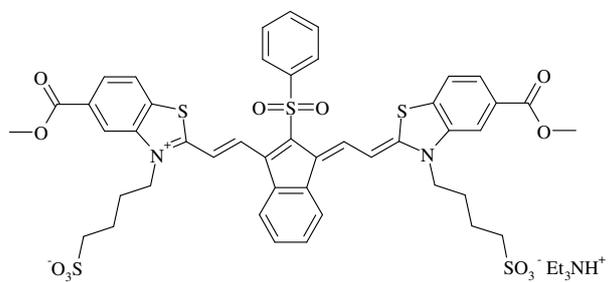
IR-57



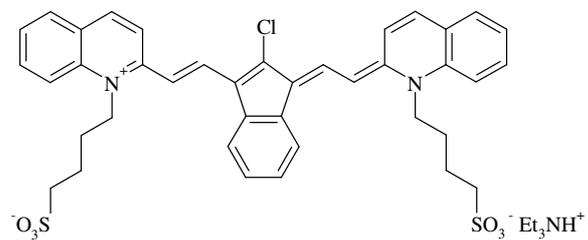
IR-58



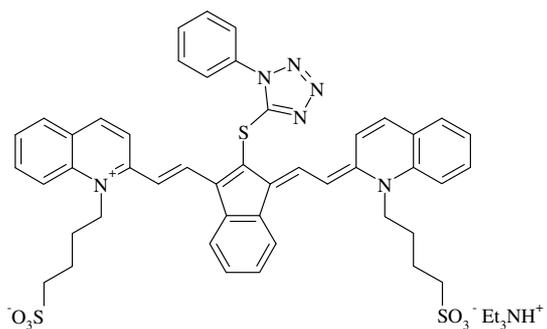
IR-59

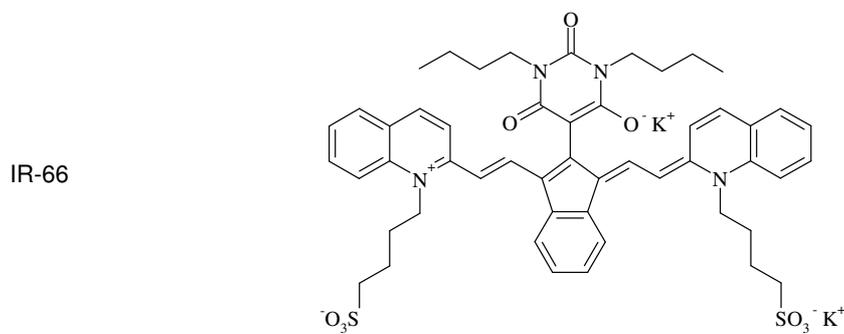
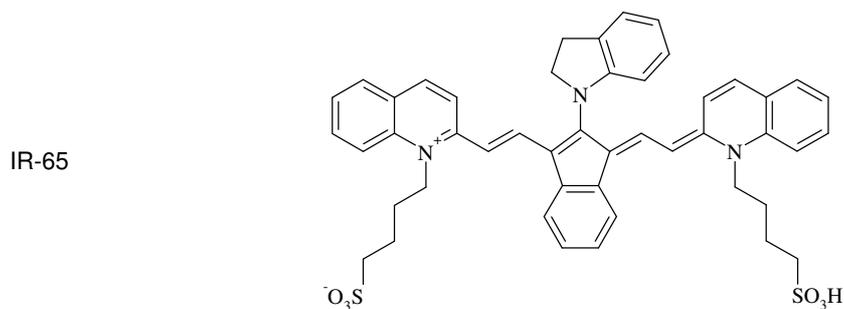
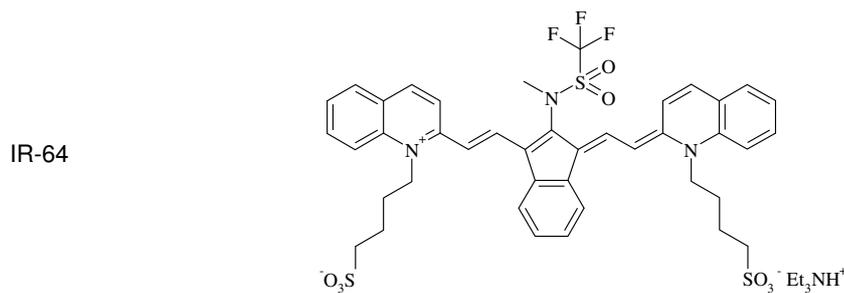
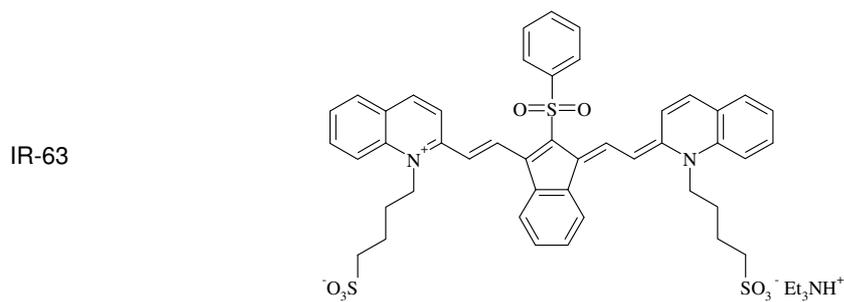
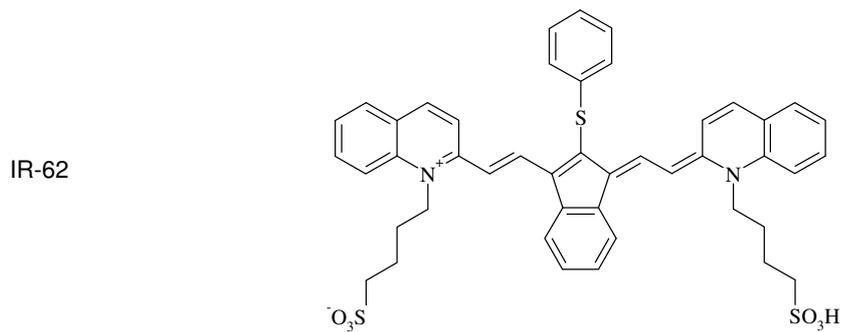


IR-60

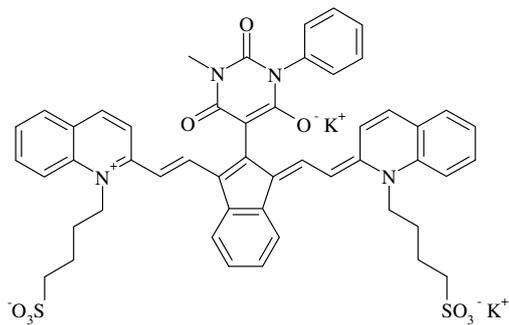


IR-61

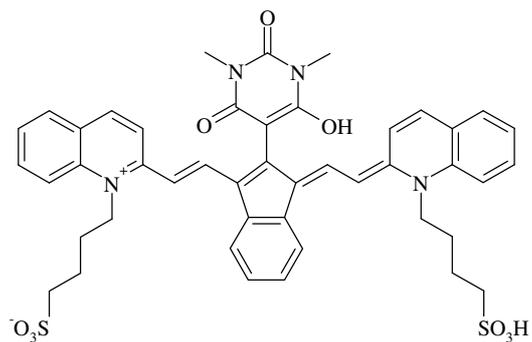




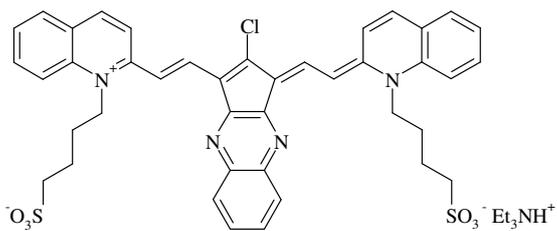
IR-67



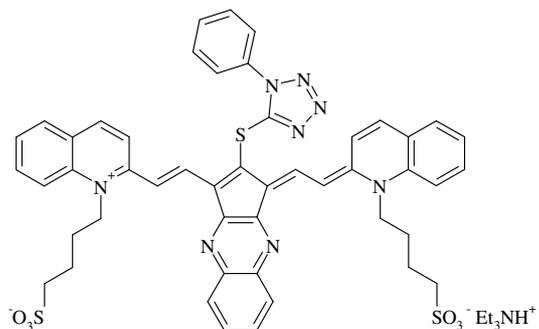
IR-68



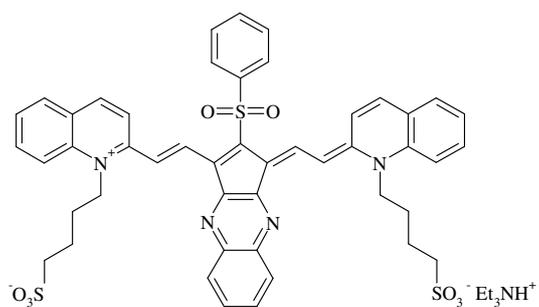
IR-69



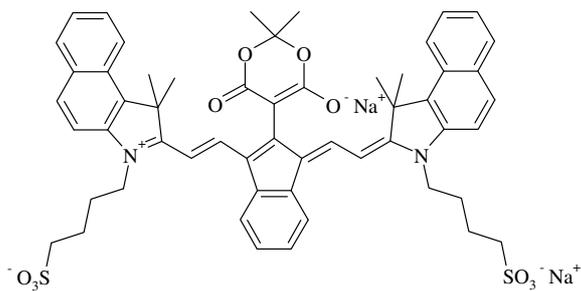
IR-70



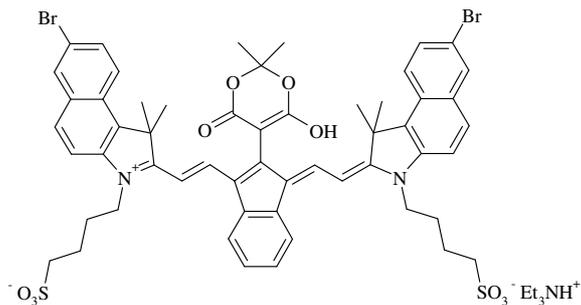
IR-71



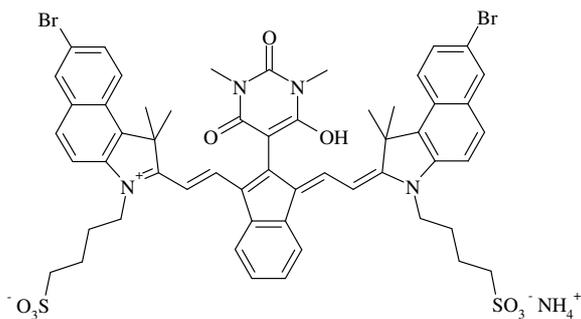
IR-72



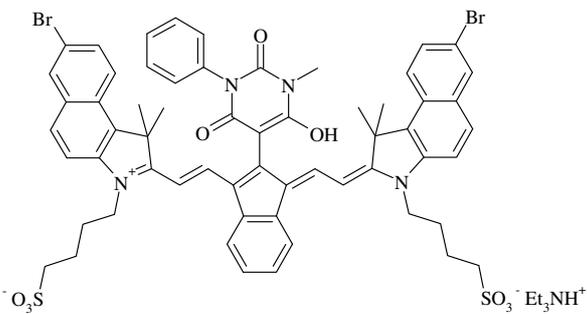
IR-73



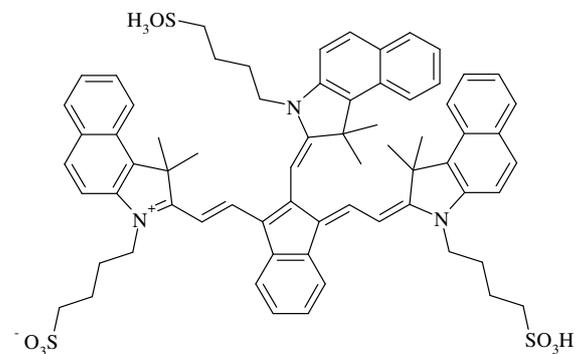
IR-74



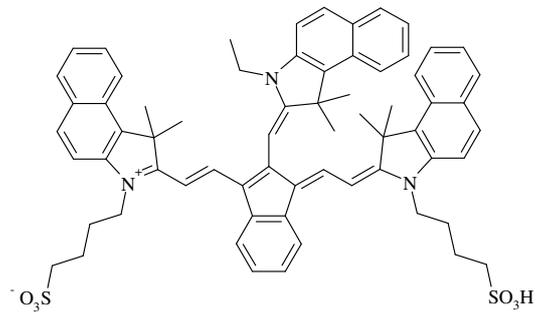
IR-75



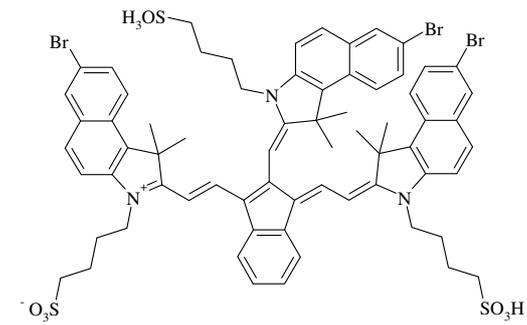
IR-76



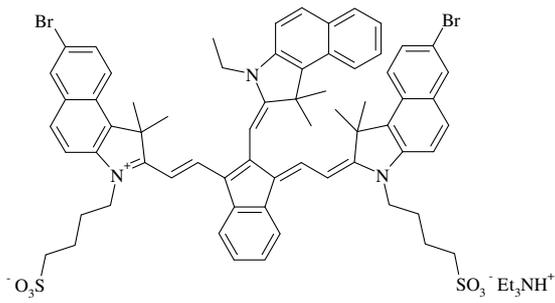
IR-77



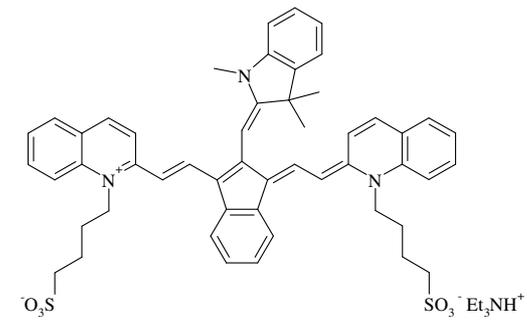
IR-78



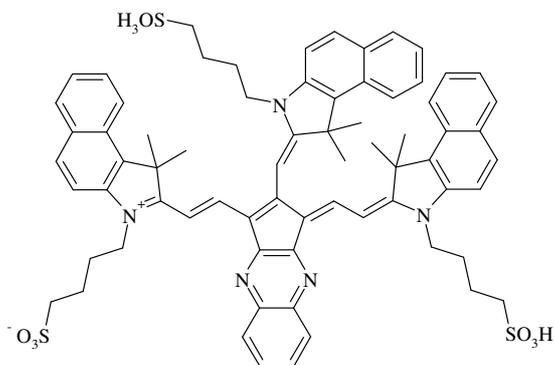
IR-79

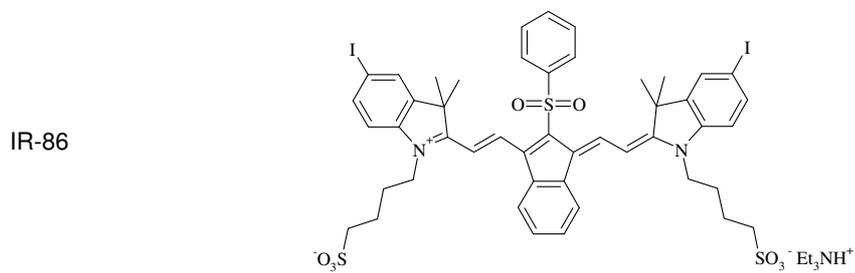
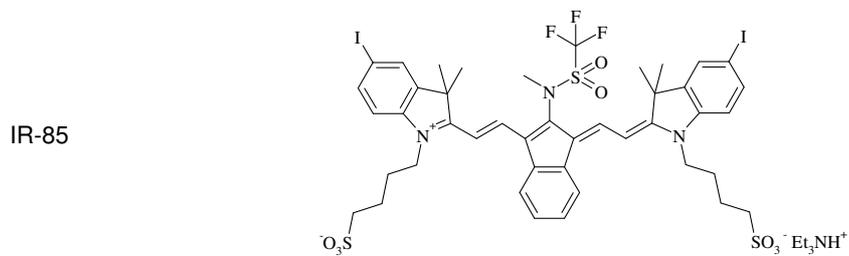
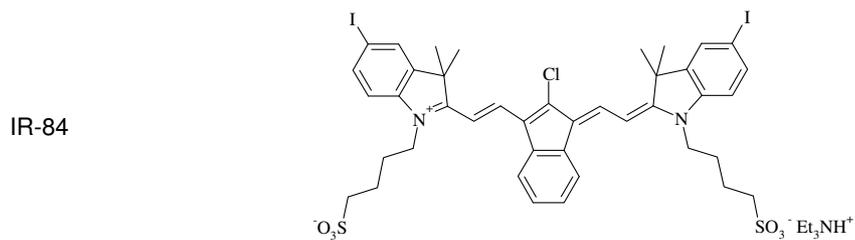
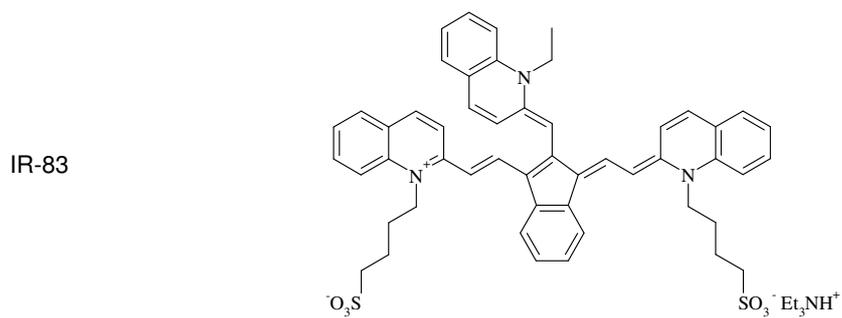
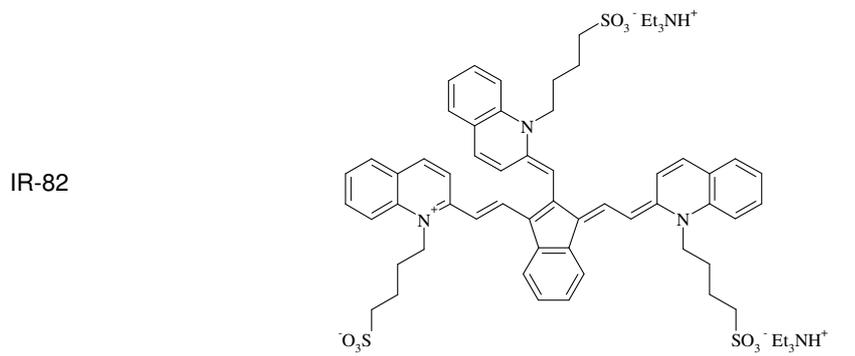


IR-80

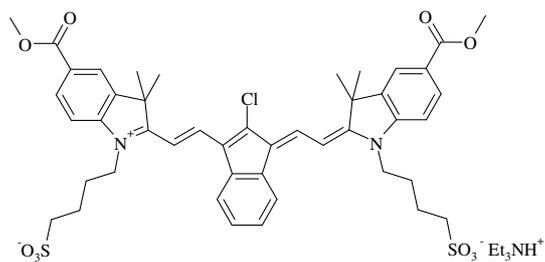


IR-81

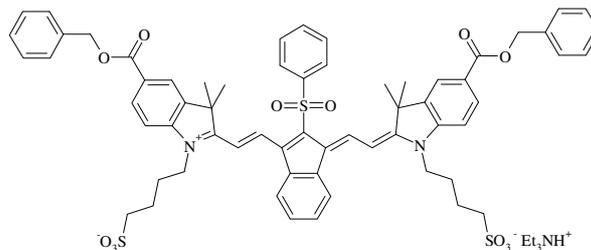




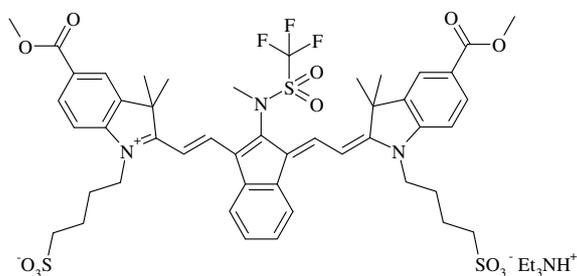
IR-87



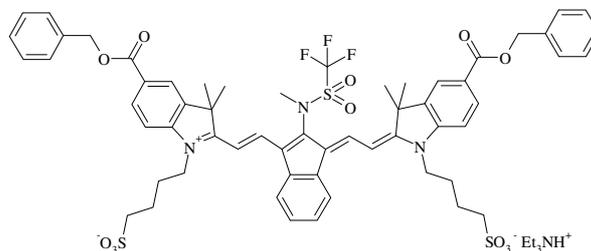
IR-88



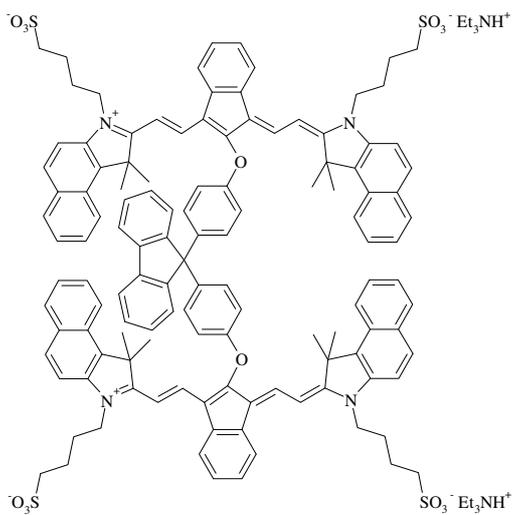
IR-89



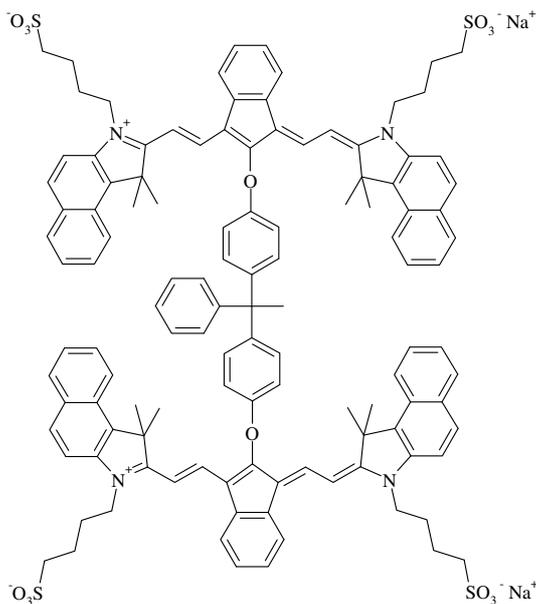
IR-90



IR-91



IR-92



Partículas termoplásticas

Las partículas termoplásticas tienen un diámetro de partícula medio de entre 10 nm y 200 nm, preferiblemente de entre 15 y 150 nm, más preferiblemente de entre 20 y 75 nm, lo más preferiblemente de entre 25 nm y 50 nm. Por el diámetro de partícula medio a lo cual se refiere en las reivindicaciones y en la descripción de esta solicitud se entiende el diámetro de partícula medio medido mediante espectrometría de correlación de fotones, también denominada dispersión de luz cuasi-elástica o dispersión de luz dinámica, salvo que se especifique otra cosa. Las mediciones se llevaron a cabo aplicando el procedimiento según la norma ISO 13321 (1ª edición, 01.07.1996) mediante un analizador de tipo Brookhaven BI-90, comercialmente disponible en Brookhaven Instrument Company, Holtsville, NY, USA.

Preferiblemente, la cantidad de partículas de polímero termoplástico es de al menos 50% en peso, más preferiblemente de al menos 60% en peso, lo más preferiblemente de al menos 70% en peso con respecto al peso total de todos los ingredientes en la capa registradora de imagen.

Las partículas de polímero termoplástico que están presentes en el recubrimiento se pueden seleccionar entre el polietileno, el poli(cloruro de vinilo), el poli(metacrilato de metilo), el poli(met)acrilato de etilo, el policloruro de vinilideno, el poli(met)acrilonitrilo, el polivinilcarbazol, el poliestireno o copolímeros de los mismos.

Según una realización preferida, las partículas de polímero termoplástico comprenden poliestireno o derivados del mismo, mezclas que comprenden poliestireno y poli(met)acrilonitrilo o derivados de los mismos, o copolímeros que comprenden estireno y (met)acrilonitrilo o derivados de los mismos. Los últimos copolímeros pueden incluir al menos 30% en peso de poliestireno, más preferiblemente al menos 50% en peso de poliestireno. Con el fin de obtener suficiente resistividad hacia sustancias químicas orgánicas tales como los hidrocarburos usados, por ejemplo, en limpiadores de planchas, las partículas de polímero termoplástico incluyen preferiblemente al menos 5% en peso, más preferiblemente al menos 30% en peso, de unidades conteniendo nitrógeno, tal como (met)acrilonitrilo, como se describe en el documento EP-A 1 219 416. Según la realización lo más preferida, las partículas de polímero termoplástico constan esencialmente de unidades de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de entre 1:1 y 5:1 de estireno: acrilonitrilo, por ejemplo en una proporción de 2:1.

Las partículas de polímero termoplástico también pueden comprender polímeros o copolímeros que hagan que las partículas se vuelvan autodispersables en una solución acuosa, tal y como se divulga en, por ejemplo, los documentos EP-A 1 834 764 y EP-A 1 157 829.

Las partículas de polímero termoplástico incluyen preferiblemente un polímero o copolímero que tiene un peso molecular promedio en peso del orden de 5.000 a 1.000.000 g/mol.

Las partículas de polímero termoplástico hidrófobo se pueden preparar por polimerización por adición o por polimerización por condensación. Se aplican preferiblemente sobre la base litográfica en forma de una dispersión

en un líquido de recubrimiento acuoso. Estas dispersiones a base de agua se pueden preparar por polimerización en un sistema a base de agua, por ejemplo, por polimerización en emulsión sin radicales como se describe en US 3 476 937 o EP-A 1 217 010 o por medio de técnicas de dispersión en agua de los polímeros insolubles en agua. Otro método para preparar una dispersión acuosa de las partículas de polímero termoplástico incluye (1) disolver el polímero termoplástico hidrófobo en un solvente orgánico inmiscible en agua, (2) dispersar la solución así obtenida en agua o en un medio acuoso y (3) eliminar el solvente orgánico por evaporación. Las partículas poliméricas se preparan preferiblemente por polimerización en emulsión. La polimerización en emulsión se lleva a cabo típicamente a través de la adición controlada de varios componentes, es decir, monómeros de vinilo, tensioactivos (adyuvantes de dispersión), iniciadores y opcionalmente otros componentes tales como tampones o coloides protectores, a un medio continuo, generalmente agua. El polímero resultante de la polimerización en emulsión es una dispersión de partículas discretas en agua. Los tensioactivos o adyuvantes de dispersión que están presentes en el medio de reacción tienen un papel múltiple en la polimerización en emulsión: (1) reducen la tensión interfacial entre los monómeros y la fase acuosa, (2) proporcionan lugares de reacción a través de la formación de micelas en los que tiene lugar la polimerización y (3) estabilizan el crecimiento de partículas poliméricas y en último término de la emulsión de látex. Los tensioactivos son adsorbidos en la interfase agua/polímero y por ello evitan la coagulación de las partículas poliméricas finas. Para la polimerización en emulsión se emplea una amplia variedad de tensioactivos. En general, una molécula de tensioactivo contiene tanto grupos polares (hidrófilos) como no polares (hidrófobos u oleófilos). Los tensioactivos más empleados son tensioactivos aniónicos o no iónicos. Los sulfatos de alquilo, los sulfatos de éter alquílico, los carboxilatos de éter alquílico, los sulfonatos de alquilo o de arilo, los fosfatos de alquilo y los fosfatos de éter alquílico son tensioactivos aniónicos muy utilizados. Un ejemplo de tensioactivo de tipo sulfato de alquilo es el dodecilsulfato sódico (p.ej., Texapon K12, comercializado por Cognis). Un ejemplo de tensioactivo de tipo sulfato de éter alquílico es la sal de sodio de sulfato de éter laurílico polioxietileno 2 (p.ej., Empicol ESB, comercializado por Huntsman). Un ejemplo de carboxilato de éter alquílico es el carboxilato de éter laurílico polioxietileno 6 (p.ej., Akypo RLM 45, comercializado por Kao Chemicals). Un ejemplo de fosfato de éter alquílico es el éster de fosfato de éter tridecílico 3 (p.ej., Chemfac PB-133, comercializado por Chemax Inc.).

La concentración crítica de micelas (C.M.C.) de los tensioactivos empleados es una propiedad importante para controlar la nucleación de partículas y, por consiguiente, el tamaño de partícula y la estabilización de las partículas de polímero. La C.M.C. puede cambiarse variando el grado de etoxilación del tensioactivo. Algunos sulfatos de éter alquílico que presentan un grado de etoxilación distinto son, por ejemplo, Empicol ESA (sal de sodio de sulfato de éter laurílico polioxietileno 1), Empicol ESB (sal de sodio de sulfato de éter laurílico polioxietileno 2) y Empicol ESC (sal de sodio de sulfato de éter laurílico polioxietileno 3). Algunos carboxilatos de éter alquílico que tienen un grado de etoxilación diferente son, por ejemplo, Akypo RLM-25 (ácido carboxílico de éter laurílico polioxietileno 4), Akypo RLM-45 (ácido carboxílico de éter laurílico polioxietileno 6) y Akypo RLM-70 (ácido carboxílico de éter laurílico polioxietileno 8). Algunos fosfatos de éter alquílico que presentan un grado de etoxilación diferente son, por ejemplo, Chemfac PB-133 (éster de fosfato de éter tridecílico polioxietileno 3, forma de ácido), Chemfac PB-136 (éster de fosfato de éter tridecílico polioxietileno 6, forma de ácido) y Chemfac PB-139 (éster de fosfato de éter tridecílico polioxietileno 9, forma de ácido).

Normalmente, los tensioactivos de tipo carboxilato y de tipo éster de fosfato se suministran en forma de ácido. Para preparar una solución acuosa de estos tensioactivos, debe añadirse una base como NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, NH₄OH, o NH₄HCO₃.

En una realización preferida, las partículas termoplásticas se preparan por polimerización en emulsión en presencia de un tensioactivo seleccionado entre fosfatos de alquilo y fosfatos de éter alquílico.

Aglutinante

La capa registradora de imagen puede además comprender un aglutinante hidrófilo. Ejemplos de aglutinantes hidrófilos son homopolímeros y copolímeros de alcohol vinílico, (met)acrilamida, metilol (met)acrilamida, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de hidroxietilo, copolímeros de anhídrido maléico/vinil metil éter, copolímeros de ácido (met)acrílico o alcohol vinílico con ácido sulfónico-estireno. Preferiblemente, el aglutinante hidrófilo comprende alcohol polivinílico o ácido poliacrílico.

La cantidad de aglutinante hidrófilo puede encontrarse entre el 2% en peso y el 30% en peso, preferiblemente entre el 2% en peso y el 20% en peso, más preferiblemente entre el 3% en peso y el 10% en peso con respecto al peso total de todos los ingredientes de la capa registradora de imagen.

La cantidad de las partículas de polímero termoplástico hidrófobo, con respecto al peso del aglutinante, se encuentra preferiblemente entre 8 y 25, más preferiblemente entre 10 y 22, lo más preferiblemente entre 12 y 20.

Tintes de contraste

El recubrimiento puede contener colorantes, tales como tintes o pigmentos, que aportan un color visible al recubrimiento y que permanecen en las áreas expuestas del recubrimiento tras la etapa de revelado. A continuación, las áreas que no se han eliminado durante la etapa de revelado, forman una imagen visible sobre la plancha de impresión que posibilita examinar la imagen litográfica en la plancha de impresión revelada.

5 Algunos ejemplos típicos de estos tintes de contraste son los tintes de tri- o diarilmetano amino-sustituídos. En una realización preferida, se utilizan tintes de tri- o diarilmetano aniónicos. También son interesantes los tintes que, combinados con aditivos específicos, colorean solo ligeramente el recubrimiento pero se convierten en intensamente coloreados tras la exposición, tal y como se describe en, por ejemplo, el documento WO 2006/005688. En el documento EP-A 1 914 069 se describen otros tintes de contraste preferidos.

10 Tintes de contraste típicos pueden combinarse con o incluso puede sustituirse por tintes absorbentes de rayos infrarrojos capaces de formar un color visible tras la exposición a la radiación infrarroja, como los descritos en los documentos EP-A 1 736 312 y EP-A 1 910 082.

15 Otros ingredientes

Opcionalmente, el recubrimiento puede contener además ingredientes adicionales. Estos ingredientes pueden estar presentes en la capa registradora de imagen o en otra capa opcional. Por ejemplo, aglutinantes adicionales, partículas de polímero como los agentes mateantes y los espaciadores, tensioactivos como perfluoro-tensioactivos, partículas de dióxido de silicio o titanio, inhibidores de revelado, aceleradores de revelado, colorantes y agentes complejantes de metales son componentes generalmente conocidos en los recubrimientos litográficos.

20 Preferiblemente, la capa registradora de imagen comprende un compuesto orgánico, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto orgánico comprende al menos un grupo ácido fosfónico o al menos un grupo ácido fosfórico o una sal de los mismos, tal y como se describe en el documento WO 2007/045515.

25 El recubrimiento puede incluir un fotoestabilizador o antioxidante para evitar la degradación del colorante IR, por ejemplo durante la exposición del precursor a la luz del día. En el documento EP-A 1 97 911 (párrafo [041] a párrafo [45]) se divulgan fotoestabilizadores preferidos, tales como derivados del ácido ascórbico o del ácido isiascórbito.

Otras capas del recubrimiento

35 Para proteger la superficie del recubrimiento, en particular de daños mecánicos, puede aplicarse opcionalmente una capa protectora sobre la capa registradora de imagen. La capa protectora comprende por lo general al menos un aglutinante polimérico soluble en agua, como el alcohol polivinílico, la polivinilpirrolidona, acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, la gelatina, carbohidratos o la hidroxietilcelulosa. La capa protectora puede contener cantidades pequeñas, es decir, inferiores al 5% en peso, de disolventes orgánicos.

40 Los tintes absorbentes de rayos infrarrojos mencionados anteriormente pueden estar presentes en la capa registradora de imagen o en la capa protectora o en ambas capas.

45 El espesor de la capa protectora no está particularmente limitado, pero preferiblemente es de hasta 5,0 μm , más preferiblemente de 0,05 a 3,0 μm y es particularmente preferible que sea de 0,10 a 1,0 μm .

El recubrimiento puede contener además otra(s) capa(s) adicional(es), como por ejemplo una capa promotora de adhesión, situada entre la capa registradora de imagen y el soporte.

50 El recubrimiento puede aplicarse sobre el soporte por medio de cualquier técnica de recubrimiento conocida por los expertos en la técnica. Tras la etapa de recubrimiento, se secó (secaron) la(s) capa(s) aplicada(s), como se conoce comúnmente por los expertos en la técnica. Durante el secado del recubrimiento, en particular la capa registradora de imagen, es preferible mantener la temperatura, medida como la temperatura de recubrimiento húmedo, inferior a 45°C, más preferiblemente inferior a 40°C, lo más preferiblemente inferior a 35°C y mantener la temperatura, medida como la temperatura de recubrimiento seco, inferior a 90°C, más preferiblemente inferior a 60°C.

Soporte

60 El soporte del precursor de plancha de impresión litográfica tiene una superficie hidrófila o está provisto de una capa hidrófila. El soporte puede ser un material en forma de lámina, como una plancha, o puede ser un elemento cilíndrico, como un manguito, el cual puede estar colocado alrededor de un cilindro de impresión de una prensa de impresión.

En una realización de la invención, el soporte es un soporte metálico, como un soporte de aluminio o de acero inoxidable. El soporte puede ser también un laminado que comprenda una lámina de aluminio y una capa plástica, por ejemplo, una película de poliéster. Un soporte litográfico particularmente preferido es un soporte de aluminio. Se puede usar cualquier material de aluminio conocido y ampliamente utilizado. El soporte de aluminio tiene un espesor de alrededor de 0,1-0,6 mm. Sin embargo, este espesor puede modificarse de manera adecuada, dependiendo del tamaño de la plancha de impresión usada y de las filmadoras de planchas en las que se exponen los precursores de plancha de impresión.

Para optimizar las propiedades litográficas, el soporte de aluminio se somete a varios tratamientos conocidos en la técnica tales como, por ejemplo, el desgrasado, el graneado superficial, el grabado, la anodización, el sellado y un tratamiento superficial. Entre tales tratamientos, a menudo se realiza un tratamiento de neutralización. Se puede ver una descripción detallada de estos tratamientos, por ejemplo, en EP-A 835 764, 1 564 020 y 1 614 538.

Un sustrato de aluminio preferido, caracterizado por una rugosidad media aritmética con respecto a la línea central Ra inferior a 0,45 μ , se describe en el documento EP 1 356 926. La optimización del diámetro de poro y su distribución de la superficie de aluminio granulada y anodizada puede mejorar la durabilidad en prensa de la plancha de impresión y puede mejorar el comportamiento de virado. El comportamiento de virado de la plancha de impresión también puede mejorarse impidiendo la aparición de poros grandes y profundos, tal y como se describe en el documento US 6 912 956. Una relación óptima entre el diámetro de poro de la superficie del soporte de aluminio y el diámetro de partícula medio de las partículas termoplásticas puede mejorar la durabilidad en prensa de la plancha y puede mejorar el comportamiento de virado de las impresiones. Esta relación del diámetro de poro medio de la superficie del soporte de aluminio al diámetro de partícula medio de las partículas termoplásticas presentes en la capa registradora de imagen del recubrimiento, se encuentra, preferiblemente, entre 0,1 y 0,8, más preferiblemente entre 0,2 y 0,5.

Los tratamientos de una superficie de aluminio granulada y anodizada reciben habitualmente el nombre de tratamientos post-anódicos. La aplicación de ácido polivinilfosfónico o de derivados del mismo, de ácido poliacrílico, de fluorocirconato de potasio o de un fosfato, de un silicato de metal alcalino o de combinaciones de los mismos, aplicados juntos o secuencialmente a la superficie de un soporte de aluminio granulada y anodizado, son tratamientos post-anódicos preferidos. En los documentos EP-A 1 972 461 y EP-A 1 974 912, no publicados, se divulgan combinaciones preferidas de tratamientos.

Se ha observado que, cuando se utilizan los tintes absorbentes de rayos infrarrojos según la presente invención, también puede emplearse un soporte de aluminio granulada y anodizado sin tratamiento post-anódico. Se ha observado que, cuando se utiliza un soporte de este tipo, se puede conseguir una mayor sensibilidad del precursor y, especialmente, una mayor tirada en prensa con la plancha obtenida. Cuando se emplea un soporte así sin ningún tratamiento post-anódico, se prefiere revelar el precursor expuesto en una solución acuosa alcalina para garantizar un comportamiento de limpieza suficiente.

También pueden utilizarse otros soportes para el precursor de plancha, tales como aleaciones metálicas amorfas (vidrios metálicos). Pueden utilizarse tales aleaciones metálicas amorfas individualmente o en combinación con otros metales no amorfos como aluminio. Ejemplos de aleaciones metálicas amorfas se describen en los documentos US 5 288 344, US 5 368 659, US 5 618 359, US 5 735 975, US 5 250 124, US 5 032 196, US 6 325 868 y US 6 818 078. Las siguientes referencias describen la ciencia de metales amorfos de manera mucho más detallada y son incorporadas como referencias: "Introduction to the Theory of Amorphous Metals", N.P. Kovalenko et al.(2001), "Atomic Ordering in Liquid and Amorphous Metals", S.I. Popel, et al. "Physics of Amorphous Metals", N.P. Kovalenko et al (2001).

Según otra realización, el soporte también puede ser un soporte flexible que está provisto de una capa hidrófila. El soporte flexible es, por ejemplo, papel, una película de plástico, aluminio delgado o un laminado de los mismos. Los ejemplos preferidos de película de plástico son una película de polietilentereftalato, una película de polietilenaftalato, 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. En los documentos EP-A 601 240, GB 1 419 512, FR 2 300 354, US 3 971 660, US 4 284 705, EP 1 614 538, EP 1 564 020 y US 2006/0019196 se describen ejemplos particulares de capas hidrófilas adecuadas que pueden aplicarse sobre un soporte flexible para uso de acuerdo con la presente invención.

Exposición

Preferiblemente, el precursor de plancha de impresión se expone a modo de imagen mediante radiación infrarroja, preferiblemente radiación infrarroja cercana. La radiación infrarroja se convierte en calor por medio de un tinte absorbente de rayos infrarrojos, tal y como se describe anteriormente. Preferiblemente, el precursor de plancha de impresión litográfica termosensible de la presente invención no es sensible a la radiación visible. Lo

más preferiblemente, el recubrimiento no es sensible a la luz del día ambiental, es decir a la luz visible (400 - 750 nm) y a la radiación infrarroja cercana (300 - 400 nm), a una intensidad y un tiempo de exposición que corresponden a condiciones de operación normales de manera que el material puede manipularse sin la necesidad de un entorno de luz de seguridad.

5

Los precursores de plancha de impresión de la presente invención pueden exponerse a la radiación infrarroja mediante, por ejemplo, LEDs o un láser infrarrojo. Preferiblemente, se utilizan láseres que emiten radiación infrarroja cercana con una longitud de onda en el intervalo de entre alrededor de 700 hasta alrededor de 1.500 nm, tal como un diodo láser semiconductor, un láser Nd:YAG o un láser Nd:YLF. Lo más preferiblemente, se utiliza un láser que emita en el intervalo de entre 780 y 830 nm. La potencia de láser necesaria depende de la sensibilidad de la capa registradora de imagen, del tiempo de residencia por pixel del haz de láser, que está determinado por el diámetro del haz (el valor típico de las filmadoras de planchas modernas a $1/e^2$ de la intensidad máxima: 10-25 μm), de la velocidad de escaneado y de la resolución del aparato de exposición (es decir, el número de píxeles direccionables por unidad de distancia lineal, a menudo expresado en puntos por pulgada o dpi, valor típico: 1.000-4.000 dpi).

10

15

En una realización preferida de la presente invención, se obtiene una imagen litográfica útil exponiendo, a modo de imagen, el precursor de plancha de impresión a radiación infrarroja que tiene una densidad de energía, como medida sobre la superficie del precursor, de 200 mJ/cm^2 o menos, más preferiblemente de 180 mJ/cm^2 o menos, lo más preferiblemente de 160 mJ/cm^2 o menos. Con una imagen litográfica útil sobre la plancha de impresión, puntos al 2% (a 200 lpi) son perfectamente visibles sobre al menos 1 000 impresiones sobre papel.

20

Comúnmente se utilizan dos tipos de aparatos de exposición láser: filmadoras de planchas con tambor interno (ITD) y filmadoras de planchas con tambor externo (XTD). Las filmadoras ITD para planchas térmicas suelen caracterizarse por una velocidad de escaneado muy elevada de hasta 1.500 m/s y pueden requerir una potencia de láser de varios vatios. El aparato Agfa Galileo T (marca comercial de Agfa Graphics N.V.) es un ejemplo típico de una filmadora de planchas que utiliza la tecnología ITD. Las filmadoras XTD para planchas térmicas que tienen una potencia de láser normal de alrededor de 20 mW hasta alrededor de 500 W operan a una velocidad de escaneado inferior, por ejemplo desde 0,1 hasta 20 m/seg. Las familias de filmadoras de planchas Agfa Xcalibur, Accento, Avalon y Avalon N (marcas comerciales de Agfa Graphics N.V.) utilizan la tecnología XTD.

25

30

Debido al calor generado durante la etapa de exposición, las partículas de polímero termoplástico pueden fundirse o coagularse y así formar una fase hidrófoba que corresponde a las áreas impresoras de la plancha de impresión. La coagulación puede inducirse por la coalescencia inducida por calor, el ablandamiento o la fusión de las partículas de un polímero termoplástico. No existe un límite superior específico de la temperatura de coagulación de las partículas de un polímero termoplástico hidrófobo, sin embargo, la temperatura debe estar suficientemente por debajo de la temperatura de descomposición de las partículas de polímero. Preferiblemente, la temperatura de coagulación está al menos 10°C por debajo de la temperatura a la que ocurre la descomposición de las partículas de polímero. La temperatura de coagulación es preferiblemente superior a 50°C, más preferiblemente superior a 100°C.

35

40

Alternativamente, el precursor de plancha de impresión puede calentarse a modo de imagen mediante un elemento de calentamiento para formar una imagen.

45

Revelado

En una realización de la invención, el precursor de plancha de impresión se revela, tras la exposición, fuera de prensa mediante un líquido de procesamiento adecuado. En la etapa de revelado, las áreas no expuestas de la capa registradora de imagen se eliminan al menos parcialmente sin separar esencialmente las áreas expuestas, es decir, sin afectar a las áreas expuestas en una medida que hiciera inaceptable la aceptación de tinta de las áreas expuestas. El líquido de procesamiento se puede aplicar a la plancha, por ejemplo, por frotado con un paño impregnado, por inmersión, por recubrimiento por centrifugación, por pulverización, por rociado o por vertido, ya sea a mano o con un aparato de procesamiento automático. El precursor de plancha revelado puede, de ser necesario, someterse a un post-tratamiento con agua de enjuagado, un agente corrector adecuado o un conservante conocido en la técnica.

50

55

Preferiblemente, la etapa de revelado mediante el líquido de procesamiento se combina con frotado mecánico, por ejemplo con uno, dos o más cepillos rotatorios, para facilitar la eliminación de las áreas sin imagen del precursor. En el documento US 2007/0184387 (párrafo [0255] a [0257]) se describen cepillos rotatorios preferidos.

60

Preferiblemente, el revelado se lleva a cabo rociando el precursor con la solución de revelado, es decir un revelado por pulverización, o sumergiendo el precursor en la solución de revelado. El revelado se realiza, preferiblemente, en una procesadora automática equipada con medios de alimentación para el revelador y

elementos de frotado. El revelado por pulverización implica la pulverización de una solución reveladora sobre el precursor de plancha, por ejemplo mediante una o más barras de rociado. El revelado por inmersión implica la inmersión de la plancha en una solución reveladora. El revelado puede consistir en un revelado por lotes, es decir, puede realizarse con un lote de revelador hasta que deje de ser suficiente. En ese momento, se introduce un nuevo lote de revelador en la procesadora. El revelado también puede realizarse mediante la regeneración del revelador, un proceso en el cual se añade una determinada cantidad de revelador nuevo a la solución de revelado en función del número de planchas ya reveladas. La composición y/o concentración de revelador nuevo añadido durante la regeneración puede ser igual o distinta a la del revelador inicial.

5
10 Durante la etapa de revelado también se elimina cualquier capa protectora soluble en agua que esté presente. También puede eliminarse una capa superior protectora realizando un precalentamiento antes del revelado.

Según una realización preferida, el líquido de procesamiento usado en el revelado fuera de prensa es una solución acuosa que tiene un pH de entre 2 y 10, preferiblemente de entre 3 y 9, más preferiblemente de entre 4 y 8. Particularmente preferiblemente, la solución acuosa es una solución de goma. Una solución de goma es esencialmente una solución acuosa que comprende un compuesto protector de superficie que es capaz de proteger la imagen litográfica de una plancha de impresión frente a la contaminación. Ejemplos adecuados de dichos compuestos son polímeros o tensioactivos hidrófilos filmógenos. Cuando se utiliza una solución de goma como solución de revelado en la etapa de revelado en el método de la presente invención, se eliminan las áreas sin imagen del precursor y, asimismo, se aplica una capa protectora sobre la plancha de impresión revelada. Una capa que permanece en la plancha después del revelado con la solución de goma comprende más de 0,01 g/m² de un compuesto protector de superficie.

15
20
25 La solución de goma puede suministrarse como un revelador listo para utilizarse o como una solución concentrada que el usuario final diluye con agua hasta obtener un revelador listo para utilizar siguiendo las instrucciones del proveedor: normalmente se diluye una parte de goma en entre 1 y 10 partes de agua.

Los documentos WO 2005/111727 (página 6, línea 5 a página 11, línea 35) y EP-A 1 621 339 (párrafos [0014] a [0061]) describen una composición preferida de la solución de goma.

30
35 Los tensioactivos preferidos son, por ejemplo, copolímeros de bloque basados en óxido de etileno y óxido de propileno como los tensioactivos de Pluronic[®] comercialmente disponibles, por ejemplo Pluronic 9400. Otros tensioactivos preferidos son etoxilados de triestirilfenol como los tensioactivos de Emulsogen[®], por ejemplo Emulsogen TS160 o TS200. No obstante, se prefiere especialmente la utilización de una combinación de ambos tensioactivos.

Además del compuesto protector de superficie, la solución de goma comprende, preferiblemente, una sal formada por reacción de un ácido seleccionado de entre un ácido fosfórico y un ácido fosforoso, con una di- o tri-alcanolamina, como la que se describe en el documento WO 2008/138942.

40
45 Cuando el lapso de tiempo que dista entre la fabricación de la plancha de impresión y el montaje de dicha plancha de impresión en una prensa para comenzar la impresión es lo suficientemente corto como para que no se pueda producir una contaminación grave, el revelado puede realizarse con cualquier solución acuosa que tenga, preferiblemente, un pH de entre 2 y 10, o incluso con agua corriente. También pueden emplearse los comúnmente utilizados químicos de sala de prensa, como por ejemplo soluciones de mojado o limpiadores de plancha acuosos y/o agentes acondicionadores, siempre que sea necesario y tras su dilución adecuada.

Según otra realización preferida, el líquido de procesamiento usado en el revelado fuera de prensa es una solución acuosa alcalina que tiene un pH de al menos 9, preferiblemente de al menos 10, más preferiblemente de al menos 11 y lo más preferiblemente de al menos 12. El revelador comprende un agente alcalino. En una realización preferida, dicho agente alcalino comprende un silicato alcalino o un metasilicato alcalino. El silicato alcalino o metasilicato alcalino muestra una alcalinidad cuando se disuelven en agua, y ejemplos de ellos incluyen un silicato de metal alcalino y un metasilicato de metal alcalino tal como el silicato de sodio, el metasilicato de sodio, el silicato de potasio y el silicato de litio y el silicato de amonio. Dicho silicato alcalino se puede usar solo o en combinación con otro agente alcalino. El rendimiento de revelado de la solución acuosa alcalina se puede modular de manera sencilla ajustando la proporción molar de silicatos alcalinos y de hidróxidos de metal alcalino, representados por óxido de silicio (SiO₂) y un óxido alcalino (M₂O, en el que M representa un metal alcalino o un grupo de amonio). Preferiblemente, la solución acuosa alcalina tiene una proporción molar SiO₂/M₂O de 0,5 a 3,0, más preferiblemente de 1,0 a 2,0, lo más preferiblemente de 1,0. Por lo general, la concentración de silicato alcalino en el revelador se encuentra entre un 1% en peso y un 14% en peso, preferiblemente entre un 3% en peso y un 14% en peso, y más preferiblemente entre un 4% en peso y un 14% en peso.

En otra realización, la solución acuosa alcalina puede comprender un azúcar no reductor. El azúcar no reductor

se refiere a azúcares que no presentan propiedad reductora debido a la ausencia de un grupo aldehído libre o de un grupo cetona libre. Dicho azúcar no reductor se clasifica en oligosacáridos de tipo trehalosa en los que el grupo reductor y otro grupo reductor proporcionan un enlace, glucósidos en los que un grupo reductor en un azúcar se une a un compuesto que no contiene azúcar, y alcoholes de azúcar que se producen mediante reducción de un azúcar por hidrogenación. Dichos oligosacáridos de tipo trehalosa incluyen la sacarosa y la trehalosa y dichos glucósidos incluyen glucósidos alquílicos, glucósidos fenólicos, glucósidos de aceite de mostaza y similares. Dichos alcoholes de azúcar incluyen el D,L-arabitol, el ribitol, el xilitol, el D,L-sorbitol, el D,L-manitol, el D,L-iditol, el talitol, el dulcitol, el alodulcitol y similares. Además, preferiblemente se usan manitol obtenido por hidrogenación de un disacárido, un material reducido obtenido por hidrogenación de un oligosacárido (un jarabe de almidón reducido) y similares. En la solución de revelado también se puede usar pentaeritritol.

De los susodichos azúcares no reductores se prefieren alcoholes de azúcar y la sacarosa, y particularmente preferiblemente el D-sorbitol, la sacarosa y un jarabe de almidón reducido, ya que presentan acción reguladora de pH dentro de un intervalo de pH apropiado.

Además de silicatos de metal alcalino y/o azúcares no reductores, el revelador puede contener, opcionalmente, componentes adicionales, tales como sustancias tampón, agentes complejantes, agentes antiespumantes, disolventes orgánicos en pequeñas cantidades, inhibidores de corrosión, tintes, tensioactivos y/o agentes hidrotrópicos conocidos por los expertos en la técnica.

Una solución reveladora preferida es una solución alcalina acuosa que comprende al menos 0,05 g/l de iones de litio, tal y como se divulga en el documento EP-A 08 102 122.2, no publicado (presentado el 2008-02-28). Los iones de litio pueden introducirse en el revelador añadiéndole una sal de litio al revelador. Los iones de litio pueden añadirse en forma de sales orgánicas como, por ejemplo, el benzoato de litio, el citrato de litio o el acetato de litio. Preferiblemente, los iones de litio se introducen en el revelador por medio de sales inorgánicas. Las sales de litio inorgánicas adecuadas incluyen el cloruro de litio, el perclorato de litio, el bromuro de litio, el tetraborato de litio, el fosfato de litio, los silicatos de litio, el nitrato de litio, el hidróxido de litio, el carbonato de litio y el sulfato de litio. El litio puede introducirse en el revelador por medio de una sal de litio o por medio de dos o más sales de litio diferentes. En una realización preferida, la solución alcalina acuosa comprende además un metal monoalcalino o una sal de amonio de un ácido carboxílico orgánico, que tiene de 4 a 12 átomos de carbono y están sustituidos por de 3 a 11 grupos hidroxilo. Más preferiblemente, dicho ácido carboxílico orgánico es un ácido de azúcar, es decir, un compuesto que contiene azúcar con un grupo ácido carboxílico. Los ácidos de azúcar tienen preferiblemente al menos 3 grupos hidroxilo, más preferiblemente al menos 4 grupos hidroxilo, lo más preferiblemente al menos 5 grupos hidroxilo. Los ácidos de azúcar tienen preferiblemente al menos 11 grupos hidroxilo, más preferiblemente al menos 7 grupos hidroxilo, lo más preferiblemente al menos 6 grupos hidroxilo. Dichos ácidos de azúcar incluyen el ácido glucónico, el ácido D-glucárico, el ácido pentárico, el ácido D-galacturónico, el ácido D-glucurónico, el ácido heptónico, el ácido D-glucoheptónico, el ácido tartárico, el ácido eritrónico, el ácido L-arabinoico, el ácido D-arabino-2-hexulosónico, el ácido glucopirranurónico y el ácido murámico. Ejemplos preferidos son el ácido glucónico, el ácido D-glucoheptónico y el ácido L-arabinoico. El ácido glucónico es muy preferido en la solución reveladora de la presente invención. Se ha observado que la presencia de un metal monoalcalino o de una sal de amonio de un ácido carboxílico orgánico, que tiene de 4 a 12 átomos de carbono y están sustituidos por de 3 a 11 grupos hidroxilo, junto con la presencia de los iones de litio en la solución reveladora, puede traducirse en propiedades de limpieza aún mejores durante el rearranque de la prensa de impresión. Una cantidad preferida del metal monoalcalino o de la sal de amonio de un ácido carboxílico orgánico, que tiene de 4 a 12 átomos de carbono y están sustituidos por de 3 a 11 grupos hidroxilo, por ejemplo, de ácido glucónico, es al menos 0,025 mol/l, más preferiblemente al menos 0,04 mol/l, lo más preferiblemente al menos 0,08 mol/l. La fracción molar de iones de litio con respecto a ácido glucónico es preferiblemente de entre 0,3 y 10,0, más preferiblemente de entre 0,6 y 7,0, lo más preferiblemente de entre 0,9 y 4,0.

A efectos de rellenado (también denominado regeneración), se pueden usar adecuadamente soluciones de silicato de metal alcalino que tienen un contenido en metal alcalino de entre 0,6 y 2,0 mol/l. Estas soluciones tienen la misma proporción de sílice con respecto a óxido de metal alcalino que el revelador y contienen opcionalmente aditivos adicionales. El rellenado puede adaptarse a los aparatos de revelado usados, la cantidad de planchas procesadas por día, las áreas de imagen, etc., y es, en general, de entre 1 y 50 ml por metro cuadrado de precursor de plancha. La adición de un agente regenerador se puede ajustar, por ejemplo, midiendo la conductividad del revelador, tal y como se describe en el documento EP-A 0 556 690.

El revelado fuera de prensa se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas de entre 20°C y 40°C en unidades de procesado automático comúnmente utilizadas en la técnica.

Para aumentar la resistencia de la plancha de impresión acabada y aumentar así su durabilidad en prensa (tirada), la capa se puede calentar brevemente a temperaturas elevadas (horneado). La plancha puede secarse

antes del horneado o secase durante el propio proceso de horneado. Durante la etapa de horneado, la plancha puede calentarse a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea de las partículas termoplásticas, por ejemplo entre 100°C y 230°C, durante un periodo de 40 minutos a 5 minutos. Una temperatura de horneado preferida es superior a los 60°C. Por ejemplo, las planchas expuestas y reveladas pueden hornearse a una temperatura de 230°C durante 5 minutos, a una temperatura de 150°C durante 10 minutos o a una temperatura de 120°C durante 30 minutos. El horneado puede realizarse en hornos de aire caliente convencionales o por irradiación con lámparas que emitan en el espectro infrarrojo o ultravioleta. Como resultado de esta etapa de horneado, la resistencia de la plancha de impresión a los limpiadores para planchas, los agentes de corrección y las tintas de impresión curables por UV aumenta. En la presente invención también puede aplicarse un proceso de horneado, tal y como se describe en el documento EP 1 767 349.

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

En otra realización de la invención, el precursor de plancha de impresión expuesto se revela en prensa, es decir, el precursor expuesto se coloca en una prensa de impresión y a continuación las áreas sin imagen se eliminan suministrando tinta y/o solución humectante al precursor colocado. Preferiblemente, el revelado en prensa se lleva a cabo como sigue: mientras gira el cilindro de impresión con el precursor montado encima, el rodillo mojadador que suministra el líquido humectante cae al precursor, por ejemplo durante 10 revoluciones del cilindro de impresión, y posteriormente también los rodillos entintadores caen al precursor. Generalmente, después de aproximadamente 100, más preferiblemente después de aproximadamente 50 revoluciones del cilindro de impresión, se obtienen las primeras impresiones claras y útiles, indicando la terminación del revelado. Según una realización alternativa, los rodillos entintadores y el rodillo mojadador puede caer simultáneamente o los rodillos entintadores pueden caer primero.

Con respecto a los líquidos humectantes útiles en la presente invención, no hay limitación particular y se puede utilizar líquidos humectantes comercialmente disponibles, también conocidos como soluciones de mojado, a la dilución recomendada. El líquido humectante puede incluir alcohol isopropílico (IPA) o cualquier compuesto de sustitución de IPA conocido.

Preferiblemente, después de terminar el revelado en prensa, se elimina la tinta de la plancha imprimiendo con los rodillos entintadores desenganchados, así llamado "eliminación de lámina" (*sheeting off*) de la tinta. Alternativamente, también se puede parar la prensa y limpiar la plancha manualmente con un limpiador de plancha. También se puede utilizar cualquier "dispositivo de lavado" posible en la prensa que permita limpiar la plancha y eliminar la tinta de sus áreas de imagen durante la operación, mientras los rodillos entintadores y el rodillo mojadador están desenganchados.

En otra realización preferida, el revelado fuera de prensa por medio de, por ejemplo, una solución reveladora, en el que se eliminan parcialmente las áreas no expuestas de la capa registradora de imagen, puede combinarse con un revelado en prensa en el que se realiza una eliminación completa de las áreas no expuestas.

EJEMPLOS

Materiales

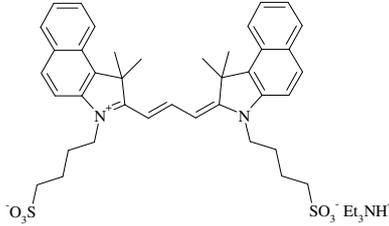
Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica).

En la lista siguiente se enumeran los ingredientes usados en los ejemplos. En los casos en los que resulta conveniente, se menciona como se uso el ingrediente en los ejemplos (como solución, como dispersión, etc.).

- Chemfac PB-133, un tensioactivo de fosfato de éter alquílico de Chemax Inc.
- Texapon K12, dodecilsulfato sódico de Alkemi BV,
- HEDP, una solución acuosa que contiene 6% en peso de ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico de Solutia.
- Zonyl FS0100, una solución acuosa al 5% del tensioactivo fluorado Zonyl FS0100 de Dupont.
- Pigmento, una dispersión acuosa de pigmento azul de Cabot Corporation que contiene 5% en peso del pigmento modificado de ftalocianina de cobre IJX883.
- Aglutinante-01, una solución acuosa al 5% en peso de Glascol E15D de Ciba Specialty Chemicals y 1.000 ppm

de biocida.

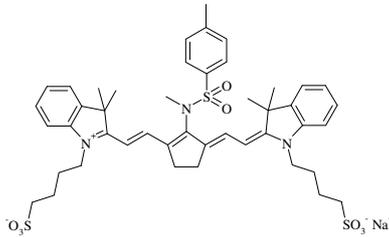
- Aglutinante-02, una solución acuosa al 1,5% en peso de Aqualic AS58 de Nippon Shokubai.
- Tinte, una solución acuosa (etanol/agua 50/50) que contiene 1,0% en peso del siguiente tinte:



5

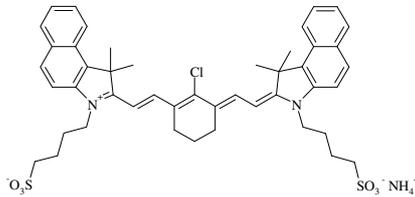
- Proxel Ultra5, una solución al 5% en peso de 1,2 benzisotiazol-3(2H)-ona de Arch Biocides UK.
- TD1000, un revelador de Agfa Graphics N.V.
- RC795, una solución de goma disponible en Agfa Graphics N.V.
- COMP IR-01, una solución de etanol/agua (1/1) al 1% en peso del siguiente tinte:

10



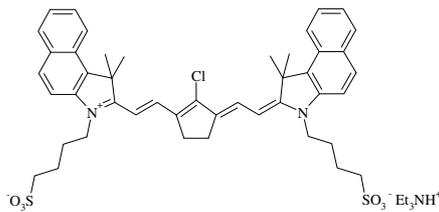
- COMP IR-02, una solución de etanol/agua (1/1) al 1% en peso del siguiente tinte:

15



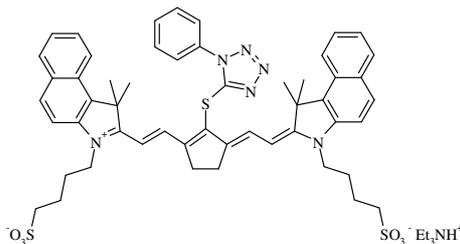
- COMP IR-03, una solución de etanol/agua (1/1) al 1% en peso del siguiente tinte:

20

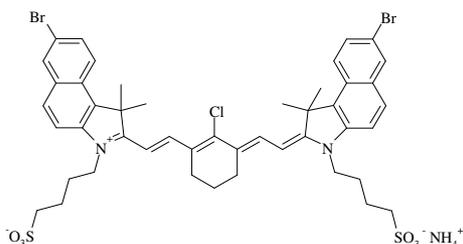


- COMP IR-04, una solución de etanol/agua (1/1) al 1% en peso del siguiente tinte:

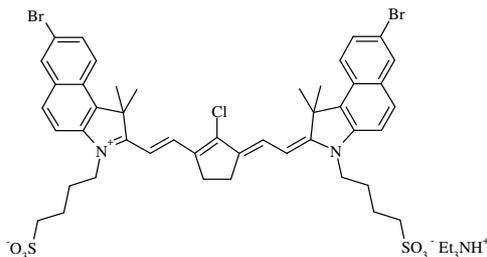
25



- COMP IR-05, una solución de etanol/agua (1/1) al 1% en peso del siguiente tinte:



- COMP IR-06, una solución de etanol/agua (1/1) al 1% en peso del siguiente tinte:



5

Preparación de los tintes absorbentes de rayos infrarrojos

- 10 Los tintes absorbentes de rayos infrarrojos pueden prepararse según métodos de síntesis bien conocidos. A modo de ejemplo, se describe detalladamente la preparación para los tintes IR-05, IR-06 e IR-09. Los otros tintes absorbentes de rayos infrarrojos pueden sintetizarse de manera análoga.

Preparación de IR-05

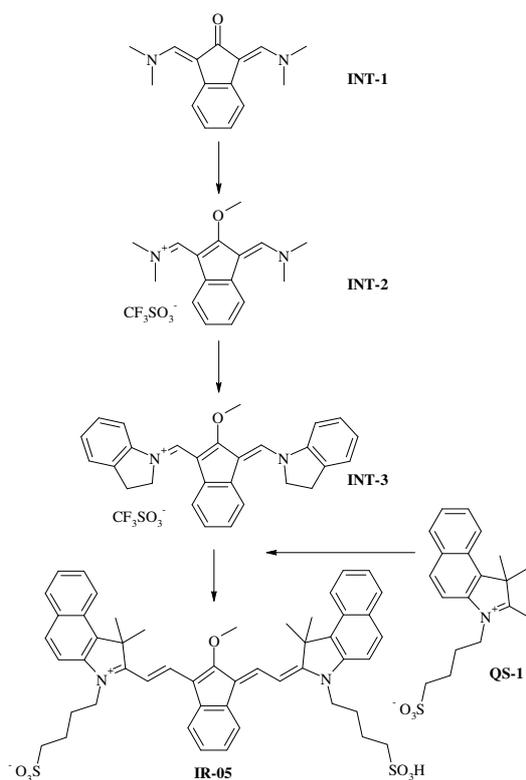
15

IR-05 se preparó según el esquema 1.

- 20 A una solución de INT-1 (19 g, preparada según Z. Arnold, Collection of Czechoslovak Chemical Communications (1965), 30(8), 2783-92) en diclorometano (75 ml) a temperatura ambiente se le añade, con agitación, triflato de metilo (12 ml) (reacción exotérmica). Tras 30 minutos, se añade éter metil t-butílico (MTBE) (1000 ml) al precipitado INT-2. Tras filtrar, se hace digerir el producto crudo en MTBE (200 ml), se vuelve a filtrar y se seca al vacío a temperatura ambiente. Rendimiento: 31 g (97%) de polvo amarillo.

- 25 A una solución de INT-2 (31 g) en una mezcla de ácido acético (40 ml) y metanol (60 ml) se le añade indolina (45 g). Tras agitar durante 2 horas a temperatura ambiente, se añade acetato de etilo (1.000 ml) a la suspensión de color magenta. Tras filtrar, se hace digerir el producto crudo INT-3 en acetato de etilo (200 ml), se vuelve a filtrar y se seca al vacío a temperatura ambiente. Rendimiento: 35,3 g (84%) de polvo verdoso. Máximo de absorción (metanol) = 541 nm.

30

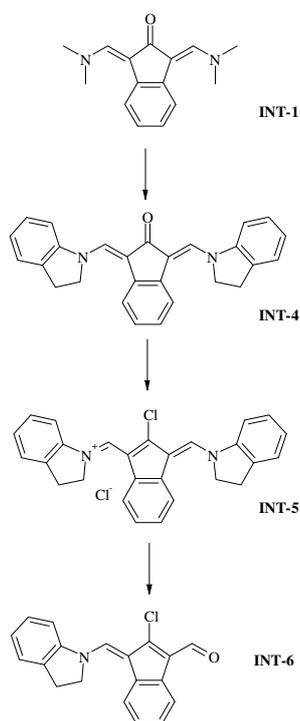


Esquema 1

- 5 A una suspensión de INT-3 (10 g) y QS-1 (12,4 g) en metanol (50 ml) a temperatura ambiente se le añaden, con agitación, anhídrido de ácido acético (8,4 ml), ácido acético (2,58 ml) y trietilamina (5,0 ml) (reacción ligeramente exotérmica). Tras agitar durante 3 horas a temperatura ambiente, se añade ácido metanosulfónico (3,5 ml). Se añade acetato de etilo que contiene un 2% de agua (400 ml), seguido de una cantidad adicional de agua (5 ml).
 10 Se aísla IR-05 crudo por filtración. El IR-05 crudo se purifica por disolución en agua (100 ml) que contiene trietilamina (2,5 ml), seguido de la adición consecutiva de ácido metanosulfónico (1,15 ml) y acetona (1.000 ml). Tras filtrar y secar al vacío, se obtiene IR-05 puro. Rendimiento: 7,37 g (43%) de polvo de color rojo borgoña. Máximo de absorción (metanol) = 738 nm.

15 Preparación del producto intermedio INT-6

El producto intermedio INT-6 se preparó según el esquema 2.



5 A una solución agitada de INT-1 (97 g, preparada según Z. Arnold, Collection of Czechoslovak Chemical Communications (1965), 30(8), 2783-92) en una mezcla de ácido acético (96 ml) y metanol (144 ml) a temperatura ambiente se le añade indolina (143 g). Se observa una reacción ligeramente exotérmica (40 °C). Tras agitar durante 1 hora a 40 °C, se añade una mezcla de metanol (25 ml) y agua (25 ml). Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se observa un sistema de dos fases. Tras decantar la fase sobrenadante, se añade acetona (700 ml), y tras enfriar (5 °C) la mezcla, cristaliza INT-4. Tras filtrar y secar al vacío, se obtiene INT-4. Rendimiento: 140,1 g (89,5%) de polvo amarillo. Máximo de absorción (metanol) = 422 nm.

10 Se pone en suspensión INT-4 (39 g) en tolueno seco (300 ml) y se seca azeotrópicamente por destilación a presión reducida (evaporador rotativo).

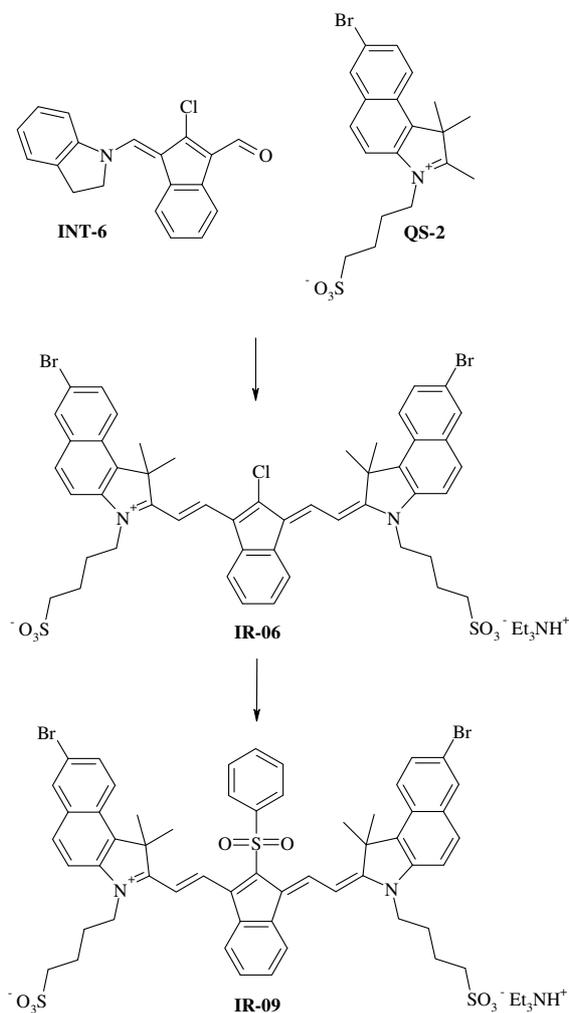
15 Se pone en suspensión INT-4 secado en tolueno seco (300 ml) y se calienta la mezcla de reacción hasta 80 °C, obteniéndose una solución homogénea. Con agitación mecánica, se añade cloruro de oxalilo (9,4 ml) gota a gota. Tras agitar durante 10 minutos a 80 °C, se enfría la mezcla de reacción purpúrea hasta temperatura ambiente y se aísla por filtración INT-5 crudo (que se usa directamente en la siguiente etapa). El INT-5 crudo se disuelve en una mezcla de etanol (500 ml) y agua (50 ml). Con agitación a temperatura ambiente, se añade trietilamina (20,8 ml), seguido de más etanol (500 ml). Tras filtrar y secar al vacío, se obtiene INT-6. Rendimiento: 23,5 g (77%) de polvo amarillo. Máximo de absorción (metanol) = 434 nm.

20 Preparación de IR-06 y IR-09

25 IR-06 y IR-09 se prepararon según el esquema 3.

30 INT-6 (20 g) y QS-2 (55 g) (QS se ha sintetizado tal y como se describe en el documento EP-A 08 105 354.8, presentado el 16.09.2008) se ponen en suspensión en una mezcla de metanol (150 ml) y anhídrido acético (150 ml). Con agitación, se calienta la mezcla de reacción hasta 90 °C y se añaden ácido acético (2,8 ml) y trietilamina (18 ml) (reacción exotérmica). Tras agitar durante 3 horas a 90 °C, se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se añaden acetona (1.500 ml) y agua (50 ml) para inducir la cristalización. Tras filtrar y secar al vacío, se obtiene IR-06. Rendimiento: 38 g (52%) de polvo verde. Máximo de absorción (metanol) = 757 nm.

35 Se ponen en suspensión IR-06 (5,0 g) y ácido bencenosulfínico (0,7 g) en acetonitrilo (100 ml) con agitación a temperatura ambiente, y a continuación se añade trietilamina (0,92 ml). Tras 30 minutos, se añade metanol (10 ml) y se vuelve a agitar durante 1 hora. Tras filtrar y secar al vacío, se obtiene IR-09. Rendimiento: 4,47 g (82%) de polvo verde. Máximo de absorción (metanol) = 782 nm.



Esquema 3

5

Preparación de las partículas termoplásticas LX-01

Se preparó la emulsión de polímeros mediante una polimerización denominada "polimerización en emulsión sembrada" en la que una parte de los monómeros, junto con el tensioactivo, se cargó en el reactor antes de añadir el iniciador. La cantidad total del tensioactivo (2,15% en peso con respecto a la cantidad total de los monómeros) estaba presente en el reactor antes de comenzar la reacción. En un reactor de doble camisa de 400 l, se añadieron 17,2 kg de una solución al 10% de Texapon K12 y 243,4 kg de agua desmineralizada. Este reactor se llevó bajo una atmósfera inerte por intercambio de vacío/nitrógeno (tres veces) y se calentó hasta 75°C. En otro matraz se preparó la mezcla de monómeros mezclando 53,04 kg de estireno y 27,0 kg de acrilonitrilo. Se añadieron 3,2 l de la mezcla de monómeros al reactor y se agitaron durante 15 minutos a 75°C para dispersar homogéneamente la fracción de monómero "sembrada". A continuación se añadieron 6,67 kg de una solución acuosa al 2% de persulfato sódico (33% de la cantidad total del iniciador). Tras otros 5 minutos a 75°C, se calentó el reactor hasta una temperatura de 80°C en 30 minutos. A 80°C se comenzó la dosificación de monómero e iniciador. La mezcla de monómeros (85 l) de acrilonitrilo (26,0 kg) y estireno (51,2 kg) se añadió durante 3 horas. Simultáneamente con la adición de los monómeros, se añadió una solución acuosa de persulfato (13,33 kg de una solución acuosa al 2% de Na₂S₂O₈) mientras el reactor se mantenía a 80°C. Ya que la reacción es ligeramente exotérmica, la camisa del reactor se enfrió hasta 74°C, para mantener el contenido del reactor a 80°C. Después de la dosificación de los monómeros, la temperatura del reactor se ajustó a 82°C y se agitó durante 30 minutos. Para reducir la cantidad de monómeros residuales se añadió un sistema de iniciación-rédox: 340 g de sulfoxilato de formaldehído de sodio dihidrato (SFS) disuelto en 22,81 kg de agua y 570 g de un hidroperóxido de t-butilo (TBHP) al 70% en peso diluido en 4,8 kg de agua. Las soluciones acuosas de SFS y TBHP se añadieron por separado durante 2 horas y 20 minutos. A continuación se calentó la reacción durante otros 10 minutos a 82°C, seguido de un enfriamiento hasta 20°C. Se añadieron 760 g de Proxel Ultra5 como

25

biocida y el látex se filtró usando un filtro de 5 micrómetros.

Esto da como resultado la dispersión del látex LX-01 con un contenido de sólidos del 20,68% en peso y un pH de 3,25.

5 Se usaron dos técnicas para medir el diámetro de las partículas termoplásticas hidrófobas en el látex LX-01. \varnothing_{PCS} es el diámetro de partícula obtenido por Espectroscopia de Correlación de Fotones. Las mediciones se realizaron de acuerdo con el procedimiento ISO 13321 (primera edición, 01-07-1996) con un analizador Brookhaven BI-90 de Brookhaven Instrument Company, Holtsville, NY, USA. \varnothing_V es el diámetro de partícula promedio en volumen obtenido por el fraccionamiento hidrodinámico obtenido con un aparato PL-PSDA (Polymer Laboratories Particle Size Diameter Analyzer) de Polymeric Labs.

En la Tabla 1 se muestran los valores resultantes.

15 Preparación de las partículas termoplásticas LX-02

Se preparó la emulsión de polímeros mediante una polimerización en emulsión sembrada usando estireno y acrilonitrilo como monómeros. La cantidad total del tensioactivo (4,5% con respecto a la cantidad total de los monómeros) estaba presente en el reactor antes de añadir cualquier monómero. En un reactor de doble camisa de 2 litros, se añadieron 10,35 g de Chemfac PB-133, 1,65 g de NaHCO_3 y 1.482,1 g de agua desmineralizada. Este reactor se purgó con nitrógeno y se calentó hasta 75°C. Cuando la temperatura del contenido del reactor alcanzó 75°C, se añadieron 1,5% de los monómeros (es decir una mezcla de 2,29 g de estireno y 1,16 g de acrilonitrilo). Se emulsionaron los monómeros durante 15 minutos a 75°C y a continuación se añadieron 37,95 g de una solución acuosa al 2%% de persulfato sódico. A continuación se calentó el reactor hasta una temperatura de 80°C durante 30 minutos. Después la mezcla residual de monómeros (150,1 g de estireno y 76,5 g de acrilonitrilo) se dosificó a la mezcla de reacción durante 180 minutos. Simultáneamente con la adición de los monómeros, se añadió una cantidad adicional de una solución acuosa de persulfato (37,95 g de una solución acuosa al 2% de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Una vez terminada la adición de los monómeros, se calentó el reactor durante 60 minutos a 80°C. Con el fin de reducir la cantidad residual de monómeros, se llevó a cabo una destilación al vacío a 80°C durante 1 hora. A continuación se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente, se añadieron 100 ppm de Proxel Ultra 5 como biocida y se filtró el látex utilizando un papel de filtro grueso.

El resultado fue una dispersión de látex LX-02 que tenía un contenido en sólidos de 13,14% en peso y un valor de pH de 6,10. El tamaño de partícula medio se indica en la Tabla 1.

35 El tamaño de partícula medio medido mediante un analizador de tipo PL-PSDA (Polymer Laboratories Particle Size Diameter Analyser) fue de 29 nm. El tamaño de partícula medio medido mediante el aparato BI-90 fue de 31 nm.

40 Tabla 1

	LX-01	LX-02
\varnothing_{PCS} (nm)	59	31
\varnothing_V (nm)	53	29

Preparación del sustrato de aluminio AS-01

45 Se desengrasó una lámina de aluminio de 0,3 mm de espesor rociándola con una solución acuosa que contenía 34 g/l de NaOH a 70°C durante 6 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,6 segundos. A continuación, la lámina se granuló electroquímicamente durante 8 segundos utilizando una corriente alterna en una solución acuosa que contenía 15 g/l de HCl, 15 g/l de iones SO_4^{2-} y 5 g/l de iones Al^{3+} a una temperatura de 37°C y a una densidad de corriente de aproximadamente 100 A/dm² (densidad de carga de alrededor de 800 C/dm²). A continuación se decapó la lámina de aluminio mediante grabado con una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a 80°C durante 5 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 4 segundos. Seguidamente, la lámina se sometió a oxidación anódica durante 10 segundos en una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 57°C y a una densidad de corriente de 33 A/dm² (densidad de carga de 330 C/dm²), y después se lavó con agua desmineralizada durante 7 segundos y se posttrató durante 4 segundos (por pulverización) con una solución que contenía 2,2 g/l de ácido polivinilfosfónico a 70°C, se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,5 segundos y se secó a 120°C durante 7 segundos.

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 alrededor de 4,0 g/m².

Ejemplo 1

5 Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-01 y PPP-02

Las soluciones de recubrimiento de los precursores de plancha de impresión PPP-01 y PPP-02 se prepararon utilizando los materiales descritos anteriormente. Se añadieron los tintes absorbentes de rayos infrarrojos como soluciones al 1% en peso en agua/etanol (1/1). El valor de pH de la solución de recubrimiento se ajustó a 3,6 utilizando una solución diluida de amoníaco (al alrededor de 3% en peso). Las soluciones de recubrimiento se aplicaron sobre el sustrato de aluminio AS-01 en un espesor húmedo de 30 µm mediante una cuchilla de recubrimiento. Tras secar a 50°C durante 1 minuto en un horno de aire caliente, se obtuvieron los precursores de plancha de impresión PPP-01 y PPP-02, cuyo peso de recubrimiento seco de los diferentes componentes se indica en la Tabla 2. Los pesos de recubrimiento seco mencionados en la Tabla 2 se refieren al peso de los ingredientes puros y no al peso de las soluciones o dispersiones de los ingredientes, es decir los indicados en la lista anterior de materiales, usadas para preparar los precursores.

Tabla 2

Ingredientes (g/m ²)	PPP-01 (COMP)	PPP-02 (INV)
Látex LX-01	0,6927	0,6927
COMP IR-01	0,0976	-
IR-01	-	0,1150
Aglutinante-01	0,0900	0,0900
Tensioactivo	0,0075	0,0075
Total	0,8878	0,9052

20

Prueba de la estabilidad a la luz del día

Posteriormente, ambos precursores de plancha de impresión PPP-01 y PPP-02 fueron expuestos durante 2, 4, 8, 16 y 24 horas a la luz de un tubo fluorescente (lámparas Aura Universal Long Life de 58 W - 840) colocado a una distancia de aproximadamente 2 m del precursor. La intensidad luminosa en la superficie del precursor ascendió aproximadamente a 750-770 lx (medida con un luxómetro digital SkyTronic).

25

Tras los tiempos de exposición indicados, se midió el espectro de reflectancia difusa (ERD) de ambos precursores con un espectrofotómetro Shimadzu UV-3101PC, equipado con una esfera de integración ISR-3100. Se midió el espectro de reflectancia difusa de 200 nm a 1200 nm (speed = "fast", modus = "absorbance", slit width = "30", data interval = "1 nm").

30

En las Figuras 1 y 2 se muestran los ERD tanto de PPP-01 como de PPP-02 tras los tiempos de exposición indicados. Resulta evidente a partir de la Figura 1 que, tras la exposición a la luz del día, el ERD de PPP-01 experimenta cambios importantes. Estos cambios son el resultado de una transformación química (oxidación) del tinte absorbente de rayos infrarrojos COMP IR-01 bajo la influencia de la luz del día. Resulta claro que el máximo de absorción original en la región infrarroja desaparece casi por completo, mientras que en la región visible aparece un nuevo pico de absorción. El primer fenómeno puede dar lugar a una reducción de la sensibilidad del precursor, debido a una menor absorción de la radiación empleada para formar la imagen del precursor (radiación infrarroja), mientras que el segundo fenómeno puede dar lugar a un cambio de color del precursor de plancha de impresión.

35

40

Es evidente a partir de la Figura 2 que, comparado con el ERD de PPP-01, el ERD de PPP-02 no cambia sustancialmente tras la exposición a la luz del día. Esto se traducirá en que PPP-02 tendrá propiedades litográficas más constantes cuando se almacene bajo condiciones de luz del día.

45

Ejemplo 2

Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-03 a PPP-14

Las soluciones de recubrimiento de los precursores de plancha de impresión PPP-03 a PPP-14 se prepararon utilizando los materiales descritos anteriormente. Se añadieron los tintes absorbentes de rayos infrarrojos como soluciones al 1% en peso en agua/etanol (1/1). El valor de pH de la solución de recubrimiento se ajustó a 4,1

50

5 utilizando una solución diluida de amoníaco (al alrededor de 3% en peso). Las soluciones de recubrimiento se aplicaron sobre el sustrato de aluminio AS-01 en un espesor húmedo de 30 μm mediante una cuchilla de recubrimiento. Tras secar a 60 °C, se obtuvieron los precursores de plancha de impresión PPP-03 a PPP-14, cuyo peso de recubrimiento seco de los diferentes componentes se indica en la Tabla 3. Los pesos de recubrimiento seco mencionados en la Tabla 3 se refieren al peso de los ingredientes puros y no al peso de las soluciones o dispersiones de los ingredientes, es decir los indicados en la lista anterior de materiales, usadas para preparar los precursores.

10 Tabla 3

Ingredientes (g/m^2)	PPP-03 (COMP)	PPP-04 (INV)	PPP-05 (INV)	PPP-06 (INV)
Látex LX-02	0,3993	0,3993	0,3993	0,3993
COMP IR-02	0,0551	-	-	-
IR-02	-	0,0562	-	-
IR-03	-	-	0,0720	-
IR-04	-	-	-	0,0610
Pigmento	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200
Tinte	0,0090	0,0090	0,0090	0,0090
Aglutinante	0,0261	0,0261	0,0261	0,0261
HEDP	0,0150	0,0150	0,0150	0,0150
Tensioactivo	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050
Total	0,5295	0,5306	0,5464	0,5354

Ingredientes (g/m^2)	PPP-07 (COMP)	PPP-08 (COMP)	PPP-09 (COMP)	PPP-10 (INV)
Látex LX-02	0,3993	0,3993	0,3993	0,3993
COMP IR-03	0,0596	-	-	-
COMP IR-04	-	0,0689	-	-
COMP IR-05	-	-	0,0654	-
IR-05	-	-	-	0,0728
Pigmento	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200
Tinte	0,0090	0,0090	0,0090	0,0090
Aglutinante	0,0261	0,0261	0,0261	0,0261
HEDP	0,0150	0,0150	0,0150	0,0150
Tensioactivo	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050
Total	0,5340	0,5433	0,5398	0,5472

Ingredientes (g/m^2)	PPP-11 (INV)	PPP-12 (INV)	PPP-13 (INV)	PPP-14 (COMP)
Látex LX-02	0,3993	0,3993	0,3993	0,3993
IR-06	0,0731	-	-	-
IR-08	-	0,0713	-	-
IR-09	-	-	0,0800	-
COMP IR-06	-	-	-	0,0699

Pigmento	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200
Tinte	0,0090	0,0090	0,0090	0,0090
Aglutinante	0,0261	0,0261	0,0261	0,0261
HEDP	0,0150	0,0150	0,0150	0,0150
Tensioactivo	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050
Total	0,5475	0,5457	0,5544	0,5443

Prueba de la estabilidad a la luz del día

5 Los precursores de plancha de impresión PPP-03 a PPP-14 fueron sometidos a los ensayos de estabilidad a la luz del día que fueron esbozados en el ejemplo 1. También se midieron los espectros ERD tal y como se describió anteriormente en el ejemplo 1. En las Figuras 2 a 6 se muestran respectivamente los espectros de PPP-09, PPP-14, PPP-12 y PPP-11 a modo de ejemplo. Resulta evidente a partir de esas Figuras que para los ejemplos comparativos PPP-09 y PPP-14 (Figuras 3 y 4) se observa una alteración sustancial del espectro ERD bajo la influencia de la luz del día. Por otra parte, el espectro ERD de los ejemplos inventivos PPP-12 y PPP-11 (Figuras 5 y 6) no cambia, incluso una vez transcurridos los tiempos de exposición más largos. Esto demuestra claramente que la estabilidad de los precursores que contienen los tintes absorbentes de rayos infrarrojos de la invención con respecto a la luz del día ha mejorado sustancialmente.

15 Evaluación litográfica

20 Los precursores de plancha de impresión PPP-03 a PPP-14 se expusieron a una direccionalidad de 2400 dpi con una filmadora de planchas equipada con un láser infrarrojo Creo TrendSetter 3244T (cabezal de 40 W) respectivamente a 210 - 180 - 150 - 120 - 90 mJ/cm² a 150 revoluciones pro minuto (rpm). A cada valor de densidad de exposición (mJ/cm²) se expuso tanto un conjunto de parches de trama de tipo Agfa Balanced Screening™ (ABS) de 200 líneas por pulgada (lpi) (con coberturas de puntos nominales de 1% a 99%) como un conjunto de parches de trama de tipo Agfa CristalRaster (ACR) (con coberturas de puntos nominales de 1% a 99%) en el precursor de plancha de impresión. El tamaño de micropunto elemental nominal del tramado Agfa CristalRaster (ACR) a 2400 dpi es de 20 µm.

25 Tras exponerse, los precursores de plancha de impresión se revelaron en una procesadora VA88 (de Agfa Graphics NV) utilizando un revelador TD1000 (de Agfa Graphics NV) a 22°C en la sección de revelado y una solución diluida (1:1) de goma RC795 (de Agfa Graphics NV) a 22°C en la sección de engomado. La velocidad de revelado fue de 1,2 m/min.

30 Tras el revelado y el engomado, las planchas de impresión se colocaron en una prensa de impresión de tipo Heidelberg GTO52 equipada con un sistema de mojado de tipo Kompac III. Se utilizó una mantilla comprimible y la impresión se realizó utilizando la solución de mojado al 4% de tipo Agfa Prima FS404AS (marca registrada de Agfa Graphics) y la tinta negra de tipo K+E 800 (marca registrada de K+E). Se aplicó el siguiente procedimiento de arranque: en primer lugar se realizaron 5 revoluciones colocando sólo los rodillos mojadores en contacto con la plancha, a continuación se realizaron 5 revoluciones colocando tanto los rodillos mojadores como los rodillos entintadores en contacto con la plancha, y luego comenzó la impresión. Se realizaron 1.000 impresiones sobre papel offset de 80 g/m².

40 Sensibilidad

La sensibilidad de los precursores se evaluó determinando la densidad de energía de exposición mínima (mJ/cm²) a la cual puntos al 2% de 200 lpi ABS son perfectamente visibles (por medio de una lupa 5x) sobre la 1.000ª hoja impresa.

45 Efecto de la exposición a la luz del día en el rendimiento litográfico

50 Se realizó una evaluación de la estabilidad a la luz del día exponiendo los precursores, antes de llevar a cabo la exposición a modo de imagen y el revelado, durante respectivamente 2, 4, 8, 12, 16 y 24 horas a la luz de 2 lámparas fluorescentes de 58 W instaladas a una distancia de 1,80 m de los precursores (techo): 1x Philips Fluorescent Tube 58W 840 Cool White y 1x Philips Fluorescent Tube 58W 830 Warm White. Adicionalmente, se posicionaron 2 bombillas halógena de 1.000 W (Philips R7S 1000W 189 mm R7S) en "uplighters" (lámparas que dirigen la luz al techo) a una distancia de 0,40 m del techo de manera que su luz sólo alcanzó el precursor de plancha de manera indirecta (reflexión del techo blanco). La intensidad de luz en la superficie del precursor fue de alrededor de 1300 Lux (intensidad medida mediante un SkyTronic digital Lux Meter).

Se realizó la evaluación aplicando los dos siguientes parámetros de rendimiento de impresión:

- Densidad de las áreas sin imagen sobre la 250° hoja impresa (D (sin imagen, hoja impresa)).
- Cobertura de puntos del parche al 40% ACR sobre la plancha de impresión tras la exposición (180 mJ/cm²) y el revelado (cobertura de puntos (40% ACR, plancha)).

Dicha densidad de las áreas sin imagen sobre la 250° hoja impresa y dicha cobertura de puntos del parche al 40% ACR sobre la plancha de impresión ambas se midieron mediante un densitómetro de tipo Gretag MacBeth Densitometer Type D19C.

En la Tabla 4 se muestran los resultados de D (sin imagen, hoja impresa) y de la cobertura de puntos (40% ACR, plancha) para todos los precursores de plancha de impresión probados tras un almacenamiento de 24 horas en condiciones de luz del día antes de la exposición a modo de imagen y el revelado.

Tabla 4

	D (sin imagen, hoja impresa)	Cobertura de puntos (40% ACR, plancha)	Sensibilidad (mJ/cm ²)
PPP-03 (COMP)	1,1	1	120
PPP-04 (INV)	0,4	51	120-150
PPP-05 (INV)	0,1	55	120
PPP-06 (INV)	0,3	55	120
PPP-07 (COMP)	1,1	4	120
PPP-08 (COMP)	1,0	12	120
PPP-09 (COMP)	1,1	20	120
PPP-10 (INV)	0,01	39	150
PPP-11 (INV)	0	56	120
PPP-12 (INV)	0,2	55	90
PPP-13 (INV)	0	55	120
PPP-14 (COMP)	1,1	25	120

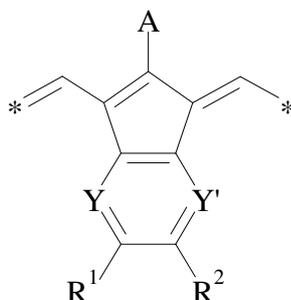
La Tabla 4 muestra claramente que los precursores de plancha de impresión según los ejemplos comparativos, tras almacenarse durante 24 horas en condiciones de luz del día, tienen una mayor densidad en las áreas sin imagen sobre la 250° hoja impresa en comparación a todos los precursores de plancha de impresión según los ejemplos de la presente invención. Esto indica que los precursores de plancha de impresión según los ejemplos de la presente invención tienen una mejora limpieza. La limpieza mejorada, es decir la eliminación de las áreas sin imagen durante el revelado, puede deberse a que se ha reducido la cantidad de tinte absorbente de rayos infrarrojos que se deteriora durante el almacenamiento en condiciones de luz del día. Una mejora cobertura de las partículas de látex por el tinte absorbente de rayos infrarrojos puede mejorar la eliminación de las partículas durante el revelado.

La Tabla 4 también muestra claramente que los precursores de plancha de impresión según los ejemplos comparativos, tras almacenarse durante 24 horas en condiciones de luz del día, tienen una menor sensibilidad, como resulta evidente del menor valor de punto del parche al 40% ACR sobre la plancha en comparación a todos los precursores de plancha de impresión según los ejemplos de la presente invención. También en este caso, esta mayor sensibilidad de los precursores de plancha de impresión según los ejemplos de la presente invención puede deberse a que se ha reducido la cantidad de tinte absorbente de rayos infrarrojos que se deteriora durante el almacenamiento en condiciones de luz del día. Sin exponerse a la luz del día, todos los precursores de plancha de impresión tienen una cobertura de puntos (al 40% ACR, plancha) de 56%.

La Tabla 4 también muestra claramente que todos los precursores de plancha de impresión según los ejemplos de la presente invención tienen una sensibilidad sobre la plancha (sin exposición a la luz del día) que es similar, o incluso superior, a la sensibilidad de los precursores de plancha de impresión según los ejemplos comparativos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Precursor de plancha de impresión litográfica que comprende un recubrimiento aplicado sobre un soporte que tiene una superficie hidrófila, conteniendo dicho recubrimiento partículas de polímero termoplástico y un tinte absorbente de rayos infrarrojos, caracterizado porque el tinte absorbente de rayos infrarrojos contiene un elemento estructural según la Fórmula I:



10

Fórmula I

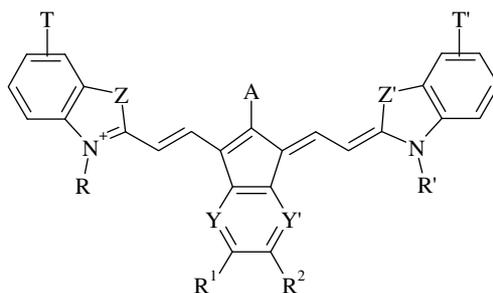
en la que

- 15 A representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, aralquilo o arilo opcionalmente sustituido o un átomo de halógeno, $-OR^c$, $-SR^d$, $-SO_2R^e$, $-NR^fR^g$, $-NR^h(SO_2R^i)$ o $-NR^j(CO_2R^k)$, en los que R^c representa un grupo arilo opcionalmente sustituido, R^d representa un grupo alquilo, aralquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, R^e representa un grupo alquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, R^f representa un grupo alquilo, aralquilo o arilo opcionalmente sustituido, R^g representa un grupo arilo opcionalmente sustituido, R^h representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido, R^i representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido o $-NR^{i1}R^{i2}$ en el que R^{i1} y R^{i2} representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido, R^j representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido y R^k representa un grupo alquilo opcionalmente sustituido,
 20 Y e Y' representan independientemente $-CH-$ o $-N-$,
 R^1 y R^2 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido o representan los átomos necesarios para formar un anillo,
 25 * representa las posiciones de enlace al resto de la molécula.

25

30

2. Precursor de plancha de impresión litográfica según la reivindicación 1, en el que el tinte absorbente de rayos infrarrojos tiene una estructura según la Fórmula II:



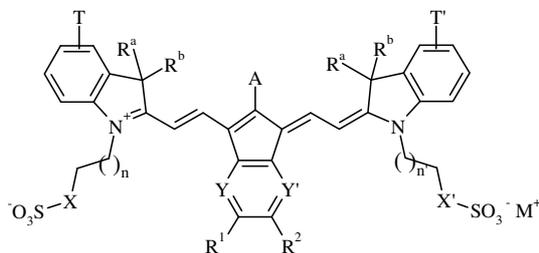
Fórmula II

35

en la que

- A, Y, Y' , R^1 y R^2 tienen el mismo significado que en la Fórmula I,
 T y T' representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo ciano, $-CO_2R^k$, $-CONR^lR^m$, $-SO_2R^n$, $-SO_2NR^oR^p$ o un anillo benzo fusionado
 40 opcionalmente sustituido en los que R^l y R^m representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido y R^o y R^p representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido,
 R^k , R^l y R^m representan independientemente un grupo alquilo opcionalmente sustituido,
 Z y Z' representan independientemente $-S-$, $-CH=CH-$ o $-CR^aR^b-$,
 R^a y R^b representan un grupo alquilo, aralquilo o arilo opcionalmente sustituido.

3. Precursor de plancha de impresión litográfica según la reivindicación 2, en el que el tinte absorbente de rayos infrarrojos tiene una estructura según la Fórmula III:



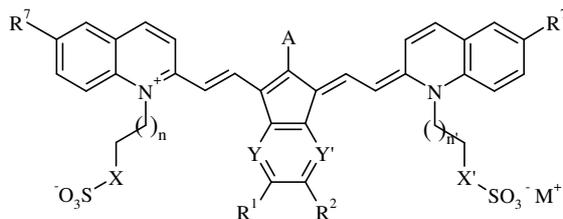
5

Fórmula III

en la que

- 10 A, T, T', Y, Y', R¹, R², R^a y R^b tienen el mismo significado que en la Fórmula II, X y X' representan independientemente O, S o -CH₂-, n y n' representan un número entero de 0 a 3, M⁺ representa un catión monovalente.

- 15 4. Precursor de plancha de impresión litográfica según la reivindicación 1, en el que el tinte absorbente de rayos infrarrojos tiene una estructura según la Fórmula IV:



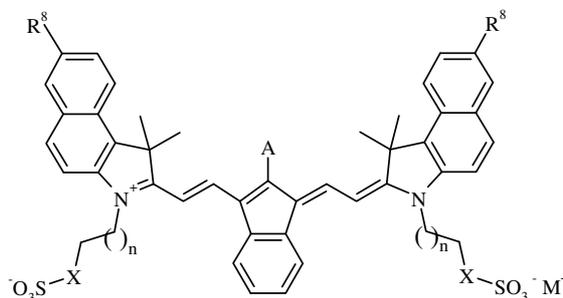
20

Fórmula IV

en la que

- 25 X, X', n, n', Y, Y', M⁺, R¹ y R² tienen el mismo significado que en la Fórmula III, R⁷ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo o un grupo alcoxi, M⁺ representa un catión monovalente.

5. Precursor de plancha de impresión litográfica según las reivindicaciones 2 ó 3, en el que el tinte absorbente de rayos infrarrojos tiene una estructura según la Fórmula V:



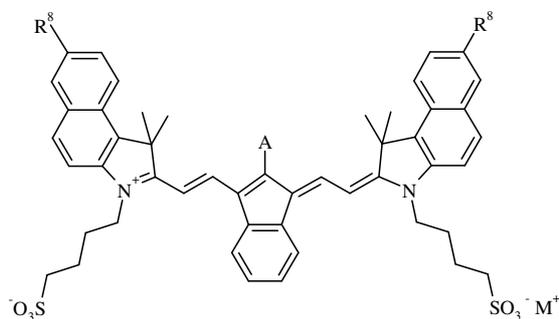
30

Fórmula V

en la que

- 35 X, n, A y M⁺ tienen el mismo significado que en la Fórmula III, R⁸ representa un átomo de hidrógeno o Br.

6. Precursor de plancha de impresión litográfica según una cualquiera de las reivindicaciones 2, 3 ó 5, en el que el tinte absorbente de rayos infrarrojos tiene una estructura según la Fórmula VI:



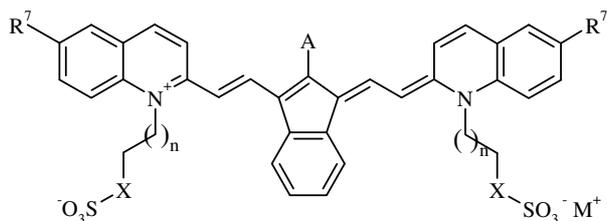
5

Fórmula VI

en la que R^8 , A y M^+ tienen el mismo significado que en la Fórmula V.

10

7. Precursor de plancha de impresión litográfica según la reivindicación 4, en el que el tinte absorbente de rayos infrarrojos tiene una estructura según la Fórmula VII:



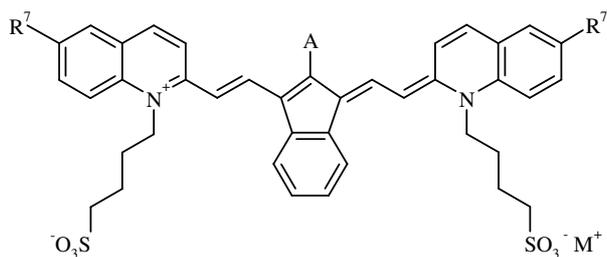
15

Fórmula VII

en la que A, X, R^7 y n tienen el mismo significado que en la Fórmula IV.

20

8. Precursor de plancha de impresión litográfica según la reivindicación 7, en el que el tinte absorbente de rayos infrarrojos tiene una estructura según la Fórmula VIII:



25

Fórmula VIII

en la que R^7 , A y M^+ tienen el mismo significado que en la Fórmula IV.

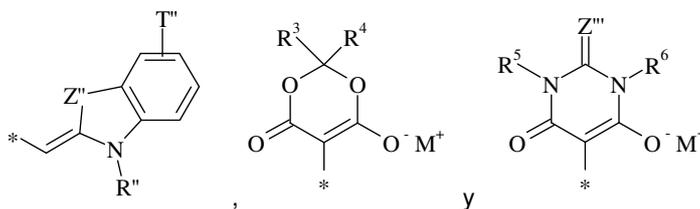
30

9. Precursor de plancha de impresión litográfica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que A representa H, Cl, $-SR^d$, $-SO_2R^e$, $-NR^fR^g$, $-NR^h(SO_2R^i)$ o $-NR^j(CO_2R^k)$.

35

10. Precursor de plancha de impresión litográfica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que A representa $-NR^h(SO_2R^i)$ o $-NR^j(CO_2R^k)$.

11. Plancha de impresión litográfica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que A se selecciona entre:



5

en las que

Z'' representa -S-, -CH=CH- o -CR^aR^b-,

R^a y R^b representan un grupo alquilo, aralquilo o arilo opcionalmente sustituido,

Z''' representa O o S,

10 R'' representa un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

T'' representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo ciano, -CO₂R^k, -CONR^lR^m, -SO₂Rⁿ, -SO₂NR^oR^p o un anillo benzo fusionado opcionalmente sustituido en los

15 que R^l y R^m representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido, Rⁿ representa un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido y R^o y R^p representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo opcionalmente sustituido,

R³, R⁴, R⁵ y R⁶ representan independientemente un grupo alquilo, aralquilo o arilo opcionalmente sustituido,

M⁺ representa un catión monovalente,

* representa la posición de enlace al resto de la molécula.

- 20 12. Precursor de plancha de impresión litográfica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas termoplásticas tienen un diámetro de partícula medio de entre 25 y 50 nm.

- 25 13. Método para fabricar una plancha de impresión litográfica positiva que comprende los pasos de:
- exponer a radiación infrarroja a modo de imagen un precursor de plancha de impresión litográfica tal y como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12,
- revelar el precursor expuesto.

- 30 14. Método según la reivindicación 13, en el que la etapa de revelado se lleva a cabo fuera de prensa en una unidad de procesamiento automática que comprende cepillos rotatorios.

15. Método según la reivindicación 13, en el que la etapa de revelado se lleva a cabo en prensa.

Figura 1 : espectros ERD (espectroscopia por reflectancia difusa) de PPP-01

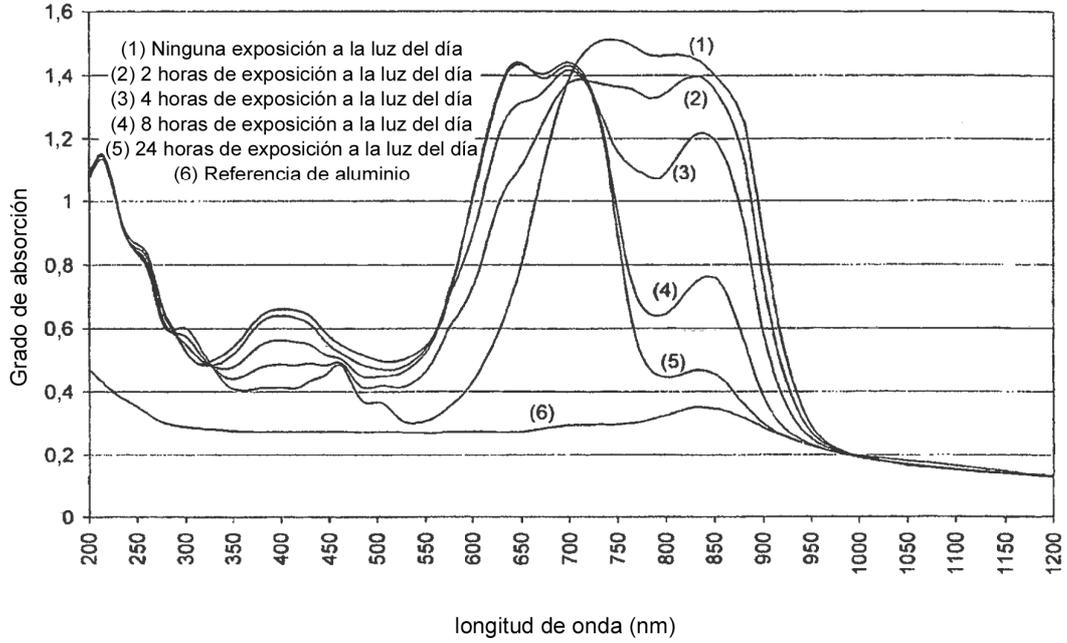


Figura 2 : espectros ERD (espectroscopia por reflectancia difusa) de PPP-02

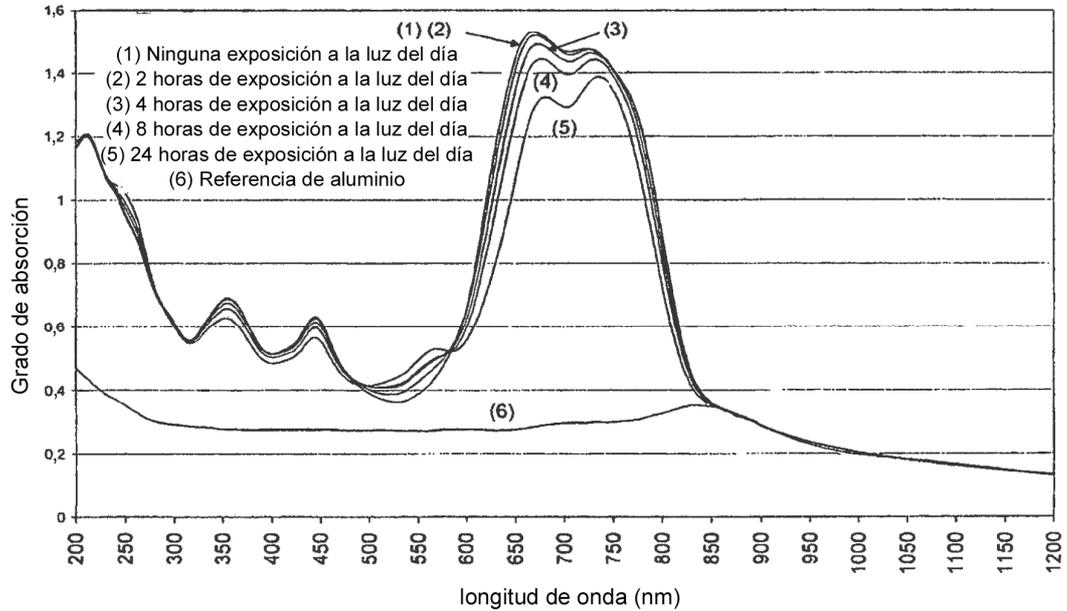


Figura 3 : espectros ERD (espectroscopia por reflectancia difusa) de PPP-09

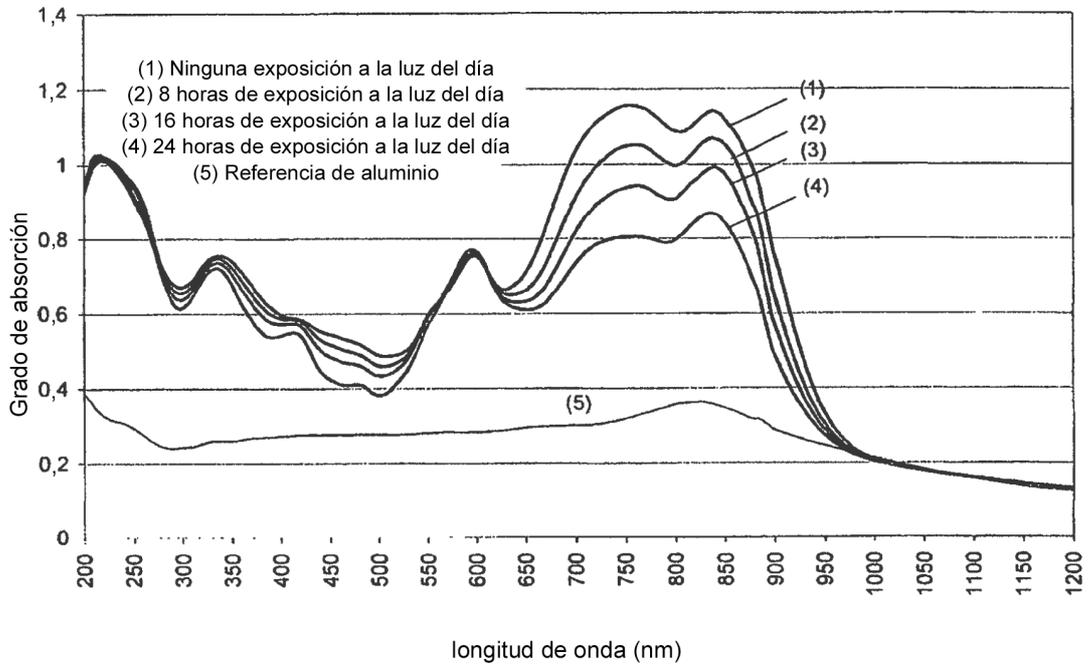


Figura 4 : espectros ERD (espectroscopia por reflectancia difusa) de PPP-14

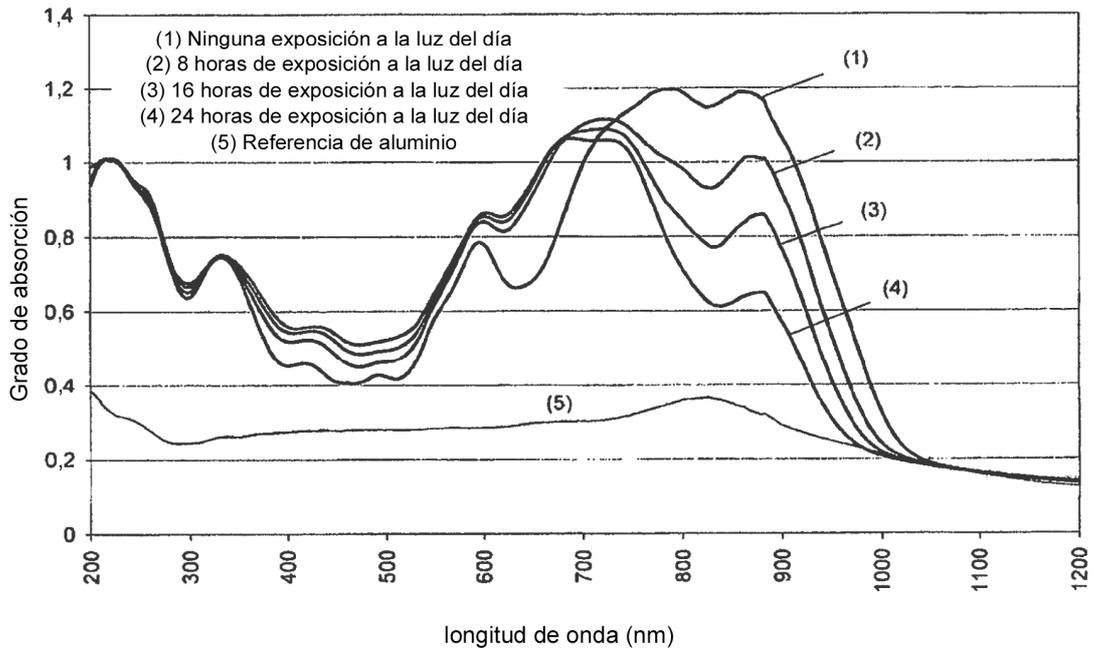


Figura 5 : espectros ERD (espectroscopia por reflectancia difusa) de PPP-12

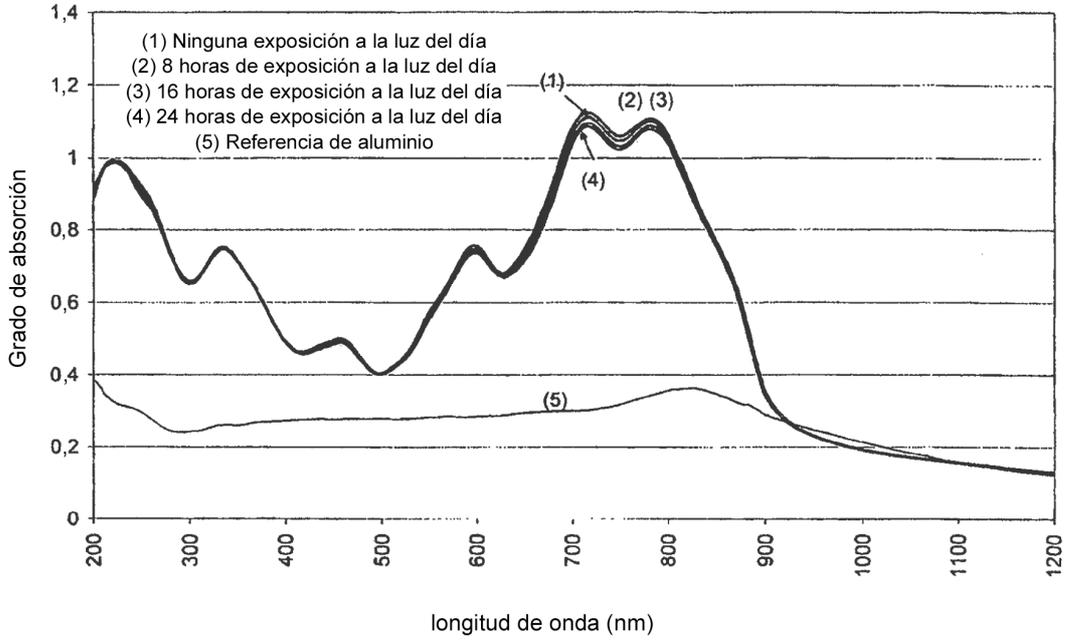


Figura 6 : espectros ERD (espectroscopia por reflectancia difusa) de PPP-11

