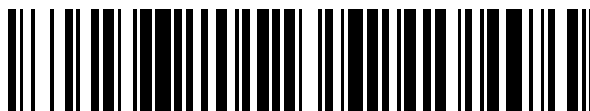


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 673**

51 Int. Cl.:

G03F 7/031 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C07C 41/30 (2006.01)

C07C 43/215 (2006.01)

C07C 43/23 (2006.01)

C07C 43/243 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2008 E 08759622 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 2153281**

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

30 Prioridad:

25.05.2007 EP 07108953

25.05.2007 US 940095 P

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%)
IP DEPARTMENT 3622 SEPTESTAAT 27
2640 MORTSEL, BE**

72 Inventor/es:

**VENNEMAN, JAN;
HENDRIKX, PETER;
CALLANT, PAUL y
WILLIAMSON, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 523 673 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 presente invención hace referencia a un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende una capa registradora de imagen que es fotopolimerizable cuando se expone a luz con una longitud de onda de entre 10 alrededor de 300 y 500 nm y que contiene una mezcla de sensibilizadores. La presente invención también hace referencia a un método de fabricación de una plancha de impresión.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

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

25 Las matrices de impresión suelen obtenerse mediante el método denominado ordenador a película (CtF), en el que se efectúan digitalmente diversas etapas de pre-impresión tales como la selección del estilo de fuente, el escaneado, la separación de colores, el tramado, el reventado, la composición y la imposición y cada selección de color se transfiere a la película de artes gráficas usando una filmadora. Después del procesamiento, la película puede usarse como una máscara para la exposición de un material formador de imagen denominado precursor de plancha y 30 después del procesamiento de la plancha, se obtiene una plancha de impresión que puede usarse como matriz. Desde alrededor de 1995, el método denominado "ordenador a plancha" (CtP) ha ganado mucho interés. Este método, también denominado "directo a plancha", evita la creación de la película al transferir directamente el documento digital a un precursor de plancha de impresión por medio de lo que se denomina una filmadora de planchas. Un precursor de plancha de impresión para CtP suele denominarse plancha digital.

35 Las planchas digitales pueden dividirse, en líneas generales, en tres categorías: (i) planchas de plata, que funcionan de acuerdo con el mecanismo de transferencia de difusión de sal de plata, (ii) planchas de fotopolímero que contienen una composición fotopolimerizable que se endurece durante la exposición a la luz y (iii) planchas térmicas cuyo mecanismo de formación de imágenes se desencadena por calor o por conversión de luz en calor. Las 40 planchas térmicas están sensibilizadas principalmente para láseres infrarrojos que emiten a 830 nm o 1064 nm. Las planchas de fotopolímero típicas están sensibilizadas para la luz visible, principalmente para exponerse mediante un láser Ar (488 nm) o un láser FD-YAG (532 nm). La disponibilidad a gran escala de diodos láser azul o violeta de bajo coste, originalmente desarrollados para el almacenamiento de datos mediante DVD, ha permitido la producción de filmadoras de planchas que funcionan a una longitud de onda más corta. Más específicamente se han fabricado 45 láseres de semiconductores que emiten en longitudes de onda de entre 350 nm y 450 nm utilizando un material InGaN. Una ventaja de las filmadoras de planchas violeta, en comparación con las filmadoras de planchas de luz visible, son las condiciones de luz de seguridad mejoradas. Los diodos láser, que emiten luz violeta con una longitud de onda de alrededor de 405 nm (± 15 nm) son en la actualidad los diodos láser violeta, disponibles comercialmente, más importantes.

50 Por lo general, las planchas fotopoliméricas contienen un monómero polimerizable, un aglutinante, un fotoiniciador y un tinte sensibilizador. En los documentos EP-A 985 683, EP-A 1 048 982 y EP-A 1 070 990 se describe una composición que comprende un compuesto de titanoceno como fotoiniciador y tintes específicos como sensibilizadores para el intervalo de longitud de onda de 350 a 450 nm. En el documento EP-A 1 035 435 se describe un derivado de 1,3-dihidro-1-oxo-2H-indeno como tinte sensibilizador. Una amplia gama de tintes para el 55 intervalo de longitud de onda de 300 a 1200 nm se describe en el documento EP-A 1 091 247.

60 Para posibilitar tiempos de exposición cortos con los diodos láser azul o violeta disponibles comercialmente, que dan como resultado un mayor rendimiento (es decir mayores números de precursores de planchas de impresión que pueden ser expuestos en un intervalo de tiempo determinado) existe la necesidad de incrementar la sensibilidad de las composiciones fotopolimerizables sensibles al violeta. El documento EP-A 1 349 006 y el documento WO 2005/029187 describen una composición fotopolimerizable en la que se usan abrillantadores ópticos, por ejemplo diestirilbencenos, como sensibilizadores, adecuados para su exposición con diodos láser violeta. En el documento EP-A 1 621 928 se describe una composición que es fotopolimerizable por absorción de luz en el intervalo de 65 longitud de onda de 300 a 450 nm, comprendiendo la composición un aglutinante, un compuesto polimerizable, un sensibilizador y un fotoiniciador, en la que el sensibilizador es un compuesto de fluoreno conjugado a través de un

enlace doble o triple con un grupo aromático o heteroaromático. Asimismo en los documentos EP-A 1 591 242 y 1 688 792 se describen diestirilbencenos como sensibilizadores eficaces para el intervalo de longitud de onda de 300 a 450 nm.

5 Las composiciones fotopolimerizables descritas en el documento EP-A 1 349 006, el documento WO 2005/029187 y el documento EP-A 1 621 928 tienen una sensibilidad lo suficientemente alta para posibilitar la exposición con luz violeta que tiene una densidad de energía, medida en la superficie de la plancha, de $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ o menos.

10 En el documento EP 1 621 598 se describe una nueva clase de compuestos de divinilfluoreno adecuadamente usados como abrillantadores ópticos, sensibilizadores ópticos y materiales y aparatos electroluminiscentes.

En el documento WO 2006/048443 se describe una composición fotopolimerizable que incluye un compuesto de politiol especificado y un compuesto de fluorene como sensibilizador.

15 En el documento WO 2005/111727 se describe un método para fabricar una plancha de impresión litográfica en el que se expone a modo de imagen un precursor de plancha de impresión negativa de fotopolímero y se procesa con una solución de goma, revelando y engomando la plancha en una única etapa. El precursor puede contener un sensibilizador capaz de absorber la luz violeta durante la etapa de exposición.

20 En el documento US 2005/0255404 se describe un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende una capa fotosensible que incluye un abrillantador óptico fluorescente, un compuesto activador capaz de producir un radical por interacción química con el abrillantador óptico y una resina de poliuretano.

25 Un problema asociado a los sensibilizadores citados anteriormente puede ser el comportamiento de cristalización crítico de la capa fotopolimerizable. La formación de cristales puede disminuir localmente la eficacia de la polimerización, dando como resultado que algunas áreas en las partes expuestas (es decir en las cuales se ha formado una imagen) del precursor son parcialmente o completamente eliminadas durante el revelado. Puesto que estas áreas pueden no tomar la tinta suficientemente durante la impresión, se puede obtener una calidad de impresión mala, a veces inaceptable. La aparición de estos defectos de cristalización se puede hacer más pronunciada cuando el precursor de plancha de impresión es almacenado antes de su exposición y revelado, es decir la estabilidad de almacenamiento del precursor es escasa.

30 Para evitar la aparición de la cristalización del sensibilizador, el documento WO 2005/029187 propone el uso de un sensibilizador que tiene una solubilidad en metil etil cetona (MEK), medida a 20°C , de al menos $15 \text{ g}/\text{kg}$. Los sensibilizadores altamente preferidos de acuerdo con el documento WO 2005/029187 son los diestirilbencenos que tienen sustituyentes ramificados en los anillos de benceno. Sin embargo, los precursores de plancha de impresión que comprenden estos sensibilizadores aún pueden tener una escasa estabilidad de almacenamiento, que puede dar como resultado planchas de impresión que tienen una escasa calidad de impresión debido a los defectos de cristalización.

40

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

45 Un objeto de la presente invención es proporcionar precursores de plancha de impresión litográfica que comprenden una capa registradora de imagen que es fotopolimerizable al exponerla a luz con una longitud de onda de entre 300 y 500 nm, caracterizado porque dicho precursor tiene una muy buena estabilidad de almacenamiento, una alta sensibilidad y proporciona después de su exposición y revelado planchas de impresión con excelentes propiedades litográficas.

50 Otro objeto es proporcionar un método para la fabricación de una plancha de impresión en el que se utiliza un láser que emite luz con una longitud de onda de entre 300 y 500 nm que tiene preferiblemente una densidad de energía, medida sobre la superficie de la plancha, de $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ o menos y da como resultado planchas de impresión con excelente calidad de impresión.

55 El primer objeto de la invención se realiza proporcionando un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende una capa registradora de imagen, comprendiendo dicha capa registradora de imagen una mezcla de sensibilizadores tal y como se define en la reivindicación 1. Otras realizaciones preferidas se describen en las reivindicaciones dependientes.

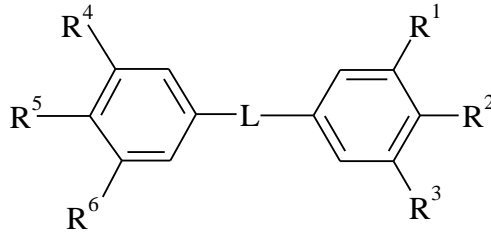
60 El segundo objeto de la invención se realiza por medio de un método para la fabricación de una plancha de impresión que comprende las etapas de (i) proporcionar un precursor de plancha de impresión litográfica tal y como se define en la reivindicación 1, (ii) exponer el precursor mediante un láser que emite luz con una longitud de onda de entre 300 y 500 nm y que tiene preferiblemente una densidad de energía, medida en la superficie de la plancha, de $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ o menos, (iii) opcionalmente, precalentar el precursor expuesto y (iv) revelar el precursor expuesto.

65 Otras realizaciones preferidas se describen en las reivindicaciones dependientes.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCÓN

Sensibilizadores

5 Se ha observado que los precursores de plancha de impresión litográfica que comprenden una mezcla de sensibilizadores, comprendiendo dicha mezcla al menos dos sensibilizadores diferentes según la fórmula I

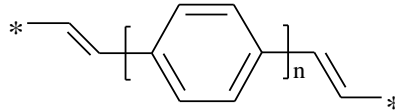
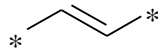


10 Fórmula I

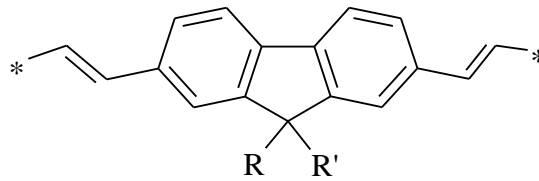
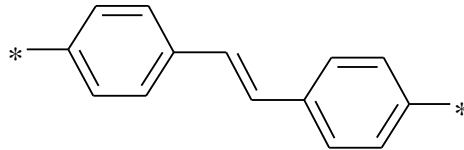
en la que

R¹ a R⁶ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi opcionalmente sustituido, un grupo ciano, un átomo de halógeno, un grupo dialquilamino, un grupo alquilarilamino o un grupo diarilamino,

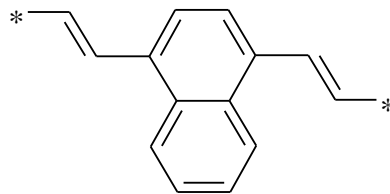
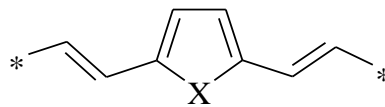
15 L es un grupo de enlace divalente opcionalmente sustituido seleccionado de la lista que consta de :



20



25



30 n es un número entero de 0 a 2,

X representa S, O o NR^x,

* representa las posiciones de enlace del grupo de enlace L a los grupos fenilo de Fórmula I,

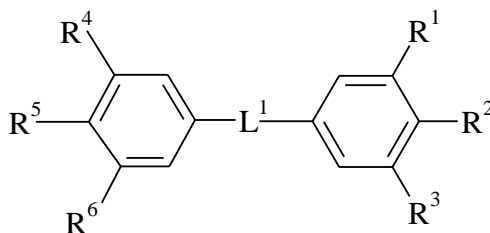
R, R' y R^x representan un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

5 con la condición de que, para al menos un sensibilizador de dicha mezcla, al menos uno de R¹ a R⁶ contenga un átomo de carbono asimétrico y que la cantidad total de sensibilizadores, de los cuales al menos uno de R¹ a R⁶ contiene un átomo de carbono asimétrico, sea superior al 60% en peso con respecto al peso total de dicha mezcla, se caracterizan por una estabilidad de almacenamiento mejorada y propiedades litográficas mejoradas.

10 Se ha observado que tal mezcla de sensibilizadores muestra una menor tendencia a cristalizar en la capa fotopolimerizable en comparación con los sensibilizadores individuales y en comparación con otras mezclas de sensibilizadores.

En una realización preferida, la mezcla de sensibilizadores es una mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula II

15



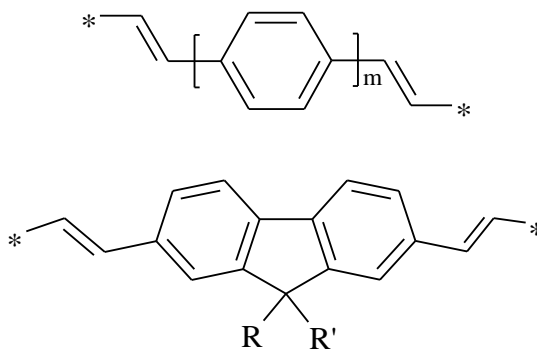
Fórmula II

20 en la que

R¹ a R⁶ tienen el mismo significado que en la Fórmula I,

L¹ es un grupo de enlace divalente opcionalmente sustituido seleccionado de la lista que consta de :

25



en las que

m es 1 ó 2, lo más preferiblemente m es 1,

30 R y R' representan un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

* representa las posiciones de enlace del grupo de enlace L¹ a los grupos fenilo de Fórmula II,

con la condición de que, para al menos un sensibilizador de dicha mezcla, al menos uno de R¹ a R⁶ contenga un

átomo de carbono asimétrico y que la cantidad total de sensibilizadores, de los cuales al menos uno de R¹ a R⁶

35 contiene un átomo de carbono asimétrico, sea superior al 60% en peso con respecto al peso total de dicha mezcla, preferiblemente superior al 70% en peso con respecto al peso total de dicha mezcla.

Un átomo de carbono asimétrico está caracterizado por cuatro sustituyentes diferentes en el átomo de carbono. Un sensibilizador que comprende un átomo de carbono asimétrico está caracterizado por dos estereoisómeros también referidos como enantiómeros. En la presente solicitud, un sensibilizador que comprende uno o más átomos de carbono asimétricos y por lo tanto está caracterizado por dos o más estereoisómeros es referido como un solo sensibilizador. Una mezcla de estereoisómeros de un solo sensibilizador que tiene uno o más átomos de carbono asimétricos no es una mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la presente invención. Los sensibilizadores diferentes referidos en la descripción y las reivindicaciones significan sensibilizadores que tienen cada uno una fórmula química diferente. Por ejemplo, los sensibilizadores diferentes de acuerdo con la Fórmula I o II están caracterizados cada uno, preferiblemente, por al menos un sustituyente diferente seleccionado entre R¹ a R⁶.

45

Los sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula I o II en las que R¹ = R⁴, R² = R⁵ y R³ = R⁶ son referidos como

sensibilizadores simétricos mientras que aquellos de acuerdo con la Fórmula I o II en las que $R^1 \neq R^4$ o $R^2 \neq R^5$ o $R^3 \neq R^6$ son referidos como sensibilizadores asimétricos.

5 Preferiblemente, la mezcla de la presente invención comprende al menos un sensibilizador asimétrico de acuerdo con la Fórmula I o II. La cantidad total de sensibilizadores asimétricos en la mezcla es preferiblemente de al menos 25 % en peso, más preferiblemente de al menos 35 % en peso, lo más preferiblemente de al menos 45 % en peso con respecto a la cantidad total de sensibilizadores en la mezcla.

10 El grupo alquilo referido, también el grupo alquilo presente en los grupos alcoxi, significa todas las variantes posibles para cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir para tres átomos de carbono: n-propilo y i-propilo, para cuatro átomos de carbono: n-butilo, i-butilo, sec-butilo y t-butilo, etc.

15 Los grupos alquilo y alcoxi referidos pueden estar sustituidos, por ejemplo, con un halógeno, un grupo éster, un grupo éter, un grupo tioéter o un grupo hidroxilo.

Preferiblemente, R^1 a R^6 en la Fórmula I o II son un grupo alcoxi, más preferiblemente R^1 , R^3 , R^4 y R^6 son grupos metoxi y R^2 y R^5 son grupos alcoxi que tienen de 2 a 15 átomos de carbono, más preferiblemente que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, lo más preferiblemente que tienen de 4 a 10 átomos de carbono.

20 Lo más preferiblemente, la mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula I o II comprende al menos un sensibilizador en el que R^5 o R^2 son grupos alcoxi ramificados que tienen de 3 a 15 átomos de carbono, más preferiblemente que tienen de 4 a 10 átomos de carbono. De manera particularmente preferida, R^5 o R^2 son grupos alcoxi ramificados que comprenden un átomo de carbono asimétrico, por ejemplo 2-butoxi y 1-(2-etil)-hexoxi.

25 La mezcla de sensibilizadores según la Fórmula I o II comprende al menos un sensibilizador del cual al menos uno de R^1 a R^6 comprende un átomo de carbono asimétrico, más preferiblemente dicha mezcla comprende al menos dos sensibilizadores de los cuales al menos uno de R^1 a R^6 comprende un átomo de carbono asimétrico.

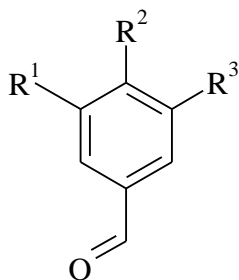
30 Preferiblemente, la mezcla de sensibilizadores según la Fórmula I o II comprende menos de 25 % en peso, más preferiblemente menos de 10 % en peso, lo más preferiblemente no hay sensibilizadores según la Fórmula I o II de los cuales la solubilidad es inferior a 7,5 % en peso en 1-metoxi-2-propanol a 80°C. Estos sensibilizadores poco solubles de acuerdo con la Fórmula I o II a menudo están caracterizados por sustituyentes altamente simétricos, por ejemplo $R^2 = R^5 =$ metoxi, 2-propoxi, 3-pentoxi, ciclopentiloxi o ciclohexiloxi.

35 La mezcla de sensibilizadores comprende al menos dos, más preferiblemente al menos tres sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula I o II. En vista de una preparación preferida de la mezcla de sensibilizadores, la mezcla comprende preferiblemente 3, 6, 10 ó 15, lo más preferiblemente 3 ó 6 sensibilizadores diferentes.

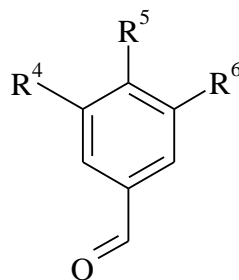
40 La mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la presente invención puede comprender dos o más sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula I o II que tienen el mismo grupo de enlace L o L^1 o pueden comprender dos o más sensibilizadores que tienen un grupo de enlace L o L^1 diferente.

45 Se puede preparar una solución de una mezcla de sensibilizadores de acuerdo con las Fórmulas I y II mediante la adición de los sensibilizadores individuales de la mezcla a la solución. Para este tipo de mezclas, los sensibilizadores individuales se tienen que preparar por separado, tal y como se describe en los ejemplos.

No obstante, se prefiere que la mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula II se prepare in situ haciendo reaccionar al menos dos aldehídos diferentes de acuerdo con las Fórmulas III y IV :



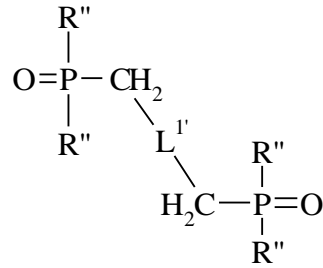
Fórmula III



Fórmula IV

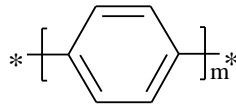
50 con un bis-fosfonato de acuerdo con la Fórmula V

55

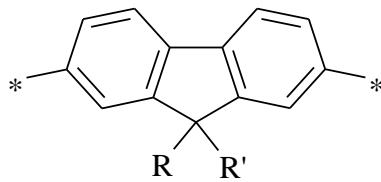


Fórmula V

- 5 en las que
 R^1 a R^6 tienen el mismo significado que en la Fórmula I,
 R'' representa un grupo alcoxi o un grupo fenilo,
 $\text{L}^{1'}$ representa un grupo de enlace divalente opcionalmente sustituido seleccionado de la lista que consta de :



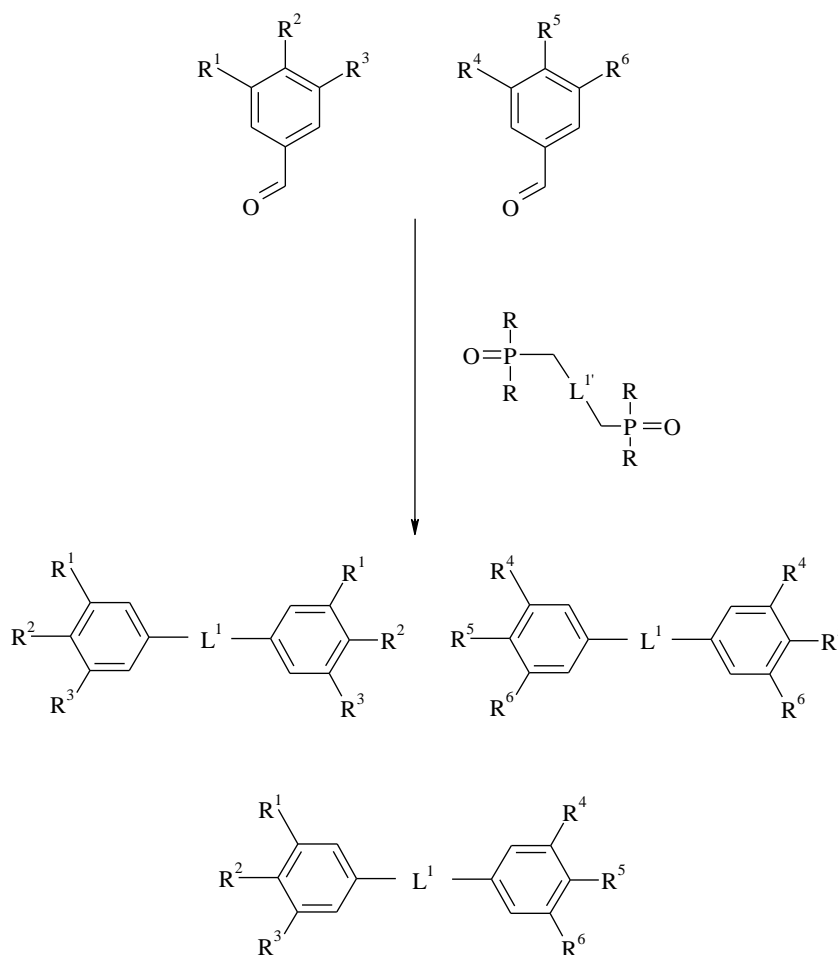
10



- 15 en las que
 m es 1 ó 2, lo más preferiblemente m es 1,
 $*$ representa las posiciones de enlace del grupo de enlace $\text{L}^{1'}$,
 R y R' representan un grupo alquilo opcionalmente sustituido.

- 20 Cuando se utilizan dos aldehídos diferentes según la Fórmula III y IV, se obtiene una mezcla de tres sensibilizadores diferentes según la Fórmula II: dos sensibilizadores simétricos y un sensibilizador asimétrico, como se muestra en el esquema I.

(Continúa en página siguiente)



Esquema I

5 Cuando se utilizan tres aldehídos diferentes, se obtiene una mezcla de seis sensibilizadores diferentes según la Fórmula II: tres sensibilizadores simétricos y tres sensibilizadores asimétricos. Cuando se utilizan cuatro aldehídos diferentes, se obtiene una mezcla de diez sensibilizadores diferentes según la Fórmula II: cuatro sensibilizadores simétricos y seis sensibilizadores asimétricos. Etc.

10 Por medio de la variación de la cantidad relativa de los aldehídos diferentes, se puede ajustar la proporción de los sensibilizadores diferentes en la mezcla.

15 Preferiblemente, la mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la presente invención comprende sensibilizadores de acuerdo con la Fórmula I o II, cuyos espectros de absorción son aproximadamente idénticos, es decir la absorción máxima de los sensibilizadores diferentes que constituyen la mezcla difieren en no más de 25 nm, más preferiblemente no más de 10 nm, lo más preferiblemente no más de 5 nm.

20 La cantidad total de sensibilizadores en la capa fotopolimerizable se encuentra preferiblemente entre 1 y 10 % en peso, más preferiblemente entre 2,5 y 7,5 % en peso con respecto a la cantidad total de ingredientes no volátiles.

Fotoiniciador

25 La capa fotopolimerizable comprende uno o más fotoiniciadores que son capaces de iniciar una reacción de polimerización cuando se exponen a luz actínica, cuando se exponen a luz que tiene una longitud de onda de 300 nm a 500 nm, lo más preferiblemente cuando se exponen a luz que tiene una longitud de onda de 350 nm a 450 nm, cuando se utilizan combinados con la mezcla de sensibilizadores de acuerdo con la presente invención.

30 Los fotoiniciadores conocidos que se pueden utilizar son: cetonas aromáticas, sales de onio aromáticas, peróxidos orgánicos, compuestos tio, compuestos de hexaarilbisimidazol, compuestos de éster de cetoxima, compuestos de borato, compuestos de azinio, compuestos de metaloceno, compuestos de éster activo y compuestos que tienen un enlace carbono-halógeno. Muchos ejemplos específicos de tales compuestos se encuentran en el documento EP-A 1 091247 (párrafos [0068] a [0095]), el documento WO 2005/111717 (página 16 a páginas 31) y el documento EP-

A 1 491 536 (párrafo [0046] a párrafo [0080]).

Como fotoiniciadores se utilizan preferiblemente los compuestos de hexaarilbisimidazol, los compuestos de titanoceno, los compuestos de trihalometilo o las sales de onio, más preferiblemente los compuestos de titanoceno y los compuestos de hexaarilbisimidazol.

Algunos compuestos de titanoceno preferidos se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 1 491 536 (párrafos [66] y [67]).

Algunos fotoiniciadores particularmente preferidos son los compuestos de hexaarilbisimidazol (HABI). Algunos métodos de preparación de estos compuestos se describen en el documento DE 1 470 154 y su uso en las composiciones fotopolimerizables se describe en el documento EP 024 629, el documento EP 107 792, el documento US 4 410 621, el documento EP 215 453 y el documento DE 3 211 312. Algunos derivados preferidos son, por ejemplo, 2,4,5,2',4',5'-hexafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-bromofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2,4-diclorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetraquis(3-metoxifenil)-bisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetrakis(3,4,5-trimetoxifenil)-bisimidazol, 2,5,2',5'-tetrakis(2-clorofenil)-4,4'-bis(3,4-dimetoxifenil)-bisimidazol, 2,2'-bis(2,6-diclorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-nitrofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-di-*o*-tolil-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-etoxifenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol y 2,2'-bis(2,6-difluorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol.

En la presente invención se puede utilizar una mezcla de dos o más fotoiniciadores diferentes.

Por lo general, la cantidad del fotoiniciador varía de 0,01 a 30 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 20 % en peso, con respecto al peso total de los componentes no volátiles de la capa fotopolimerizable.

Co-iniciador

Como se describe en el documento EP 107 792, la capa fotopolimerizable puede contener co-iniciadores para aumentar adicionalmente la sensibilidad. Algunos co-iniciadores preferidos son los compuestos de azufre, especialmente tioles tales como, por ejemplo, 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobenzoxazol o 2-mercaptobenzimidazol. Otros co-iniciadores preferidos son politioles como los descritos en el documento WO 2006/04844 y el documento WO 2006/048445. Estos politioles se pueden utilizar combinados con los tioles descritos anteriormente, preferiblemente con 2-mercaptobenzotiazol.

Por lo general, la cantidad de co-iniciador varía de 0,01 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 2 % en peso con respecto al peso total de los componentes no volátiles de la composición fotopolimerizable.

Compuestos polimerizables

La capa fotopolimerizable comprende uno o más monómeros u oligómeros polimerizables. Algunos monómeros u oligómeros preferidos son compuestos etilénicamente insaturados. Estos compuestos que contienen un enlace doble etilénicamente insaturado tienen al menos uno, preferiblemente de 2 a 6, enlaces terminales etilénicamente insaturados.

Entre los monómeros preferidos se incluyen ésteres de un ácido carboxílico insaturado (p. ej. ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico y ácido maleico) y un compuesto de un alcohol polihídrico alifático, tal como: diacrilato de etilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de tetrametilenglicol, diacrilato de propilenglicol, diacrilato de neopentilglicol, triacrilato de trimetilolpropano, tri(acriloiloxipropil)éter de trimetilolpropano, triacrilato de trimetiloletano, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de 1,4-ciclohexanodiol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de dipentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de sorbitol, tetraacrilato de sorbitol, pentaacrilato de sorbitol, hexaacrilato de sorbitol, isocianurato de tri(acriloiloxietilo), dimetacrilato de tetrametilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetiloletano, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de dipentaeritritol, hexametacrilato de dipentaeritritol, pentametacrilato de dipentaeritritol, trimetacrilato de sorbitol, tetrametacrilato de sorbitol, bis[p-(3-metacriloxi-2-hidroxipropoxi)-fenil]dimetilmetano y bis[p-(metacriloxietoxi)fenil]dimetilmetano, diitaconato de etilenglicol, diitaconato de propilenglicol, diitaconato de 1,5-butanodiol, diitaconato de 1,4-butanodiol, diitaconato de tetrametilenglicol, diitaconato de pentaeritritol y tetraitaconato de sorbitol, dicrotonato de etilenglicol, dicrotonato de tetrametilenglicol, dicrotonato de pentaeritritol, tetradicrotonato de sorbitol, diisocrotonato de etilenglicol, diisocrotonato de pentaeritritol y tetraisocrotonato de sorbitol, dimaleato de etilenglicol, dimaleato de trietilenglicol, dimaleato de pentaeritritol y tetramaleato de sorbitol.

Otros monómeros preferidos incluyen amidas de un ácido carboxílico insaturado y un compuesto de amina polihídrico alifático, tal como: metilen-bisacrilamida, metilen-bismetacrilamida, 1,6-hexametilen-bisacrilamida, 1,6-

que contiene una unidad $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ o $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$ en R del residuo de éster ($-\text{COOR}$) del éster (met)acrílico. El grupo alquilo en el éster alquílico de ácido (met)acrílico es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo metilo. Entre los ejemplos preferidos del éster aralquílico de ácido (met)acrílico se incluye el (met)acrilato de bencilo.

5 Con el fin de mejorar las propiedades de revelado en una solución acuosa, el aglutinante comprende preferiblemente grupos hidrófilos, p. ej. un grupo hidroxilo, un grupo carboxilato, un grupo hidroxietilo, un grupo etilenoxi, un grupo aminopropilo, un grupo amonio, un grupo amido o un grupo carbometilo.

10 Cuando el revelado se lleva a cabo en una solución de goma o en prensa, algunos aglutinantes particularmente adecuados son los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico que comprenden alcohol vinílico en una cantidad de 10 a 98 % en moles, preferiblemente entre 35 y 95 % en moles, más preferiblemente entre 40 y 75 % en moles, prefiriéndose en particular una cantidad de entre 50 y 65 % en moles de alcohol vinílico. El valor de éster, medido por medio del método definido en DIN 53 401, de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico varía preferiblemente entre 25 y 700 mg de KOH/g, más preferiblemente entre 50 y 500 mg de KOH/g, lo más preferiblemente entre 100 y 300 mg de KOH/g. La viscosidad de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico se mide en una solución acuosa al 4 % en peso a 20°C como se define en DIN 53 015 y la viscosidad varía preferiblemente entre 3 y 60 mPa.s, más preferiblemente entre 4 y 30 mPa.s, lo más preferiblemente entre 5 y 25 mPa.s. El peso molecular promedio M_w de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico varía preferiblemente entre 5.000 y 500.000 g/mol, más preferiblemente entre 10.000 y 400.000 g/mol, lo más preferiblemente entre 15.000 y 250.000 g/mol.

Otros aglutinantes particularmente preferidos para la realización en la que el revelado se lleva a cabo en una solución de goma o en prensa son copolímeros de acetales vinílicos, acetato de vinilo y alcohol vinílico. Estos copolímeros se pueden preparar partiendo de poliacetatos de vinilo: el poliacetato de vinilo se hidroliza primero parcialmente para formar un copolímero de acetato de vinilo y alcohol vinílico, seguido de una acetilación parcial del alcohol vinílico por medio de reacción con un aldehído. Los aldehídos más comunes son el formaldehído y el butiraldehído que dan como resultado vinilformal o vinilbutiral, preferiblemente vinilbutiral. Los monómeros de vinilbutiral son hidrófobos mientras que los monómeros de alcohol vinílico y/o acetato de vinilo son hidrófilos. El carácter hidrófobo del aglutinante puede influir en la recepción de tinta y la tirada mientras que el carácter hidrófilo del aglutinante puede influir en la capacidad de revelado, especialmente cuando el revelado se lleva a cabo en prensa o en una solución de goma. Por medio del ajuste de la proporción del vinilbutiral frente al alcohol vinílico y al acetato de vinilo, se puede optimizar el carácter hidrófobo-hidrófilo del aglutinante. Una esterificación parcial del copolímero con ácidos policarboxílicos, p. ej. ácido trimelítico, puede introducir grupos ácido carboxílico en el copolímero para optimizar adicionalmente el carácter hidrófobo-hidrófilo del aglutinante.

35 Cuando el revelado se lleva a cabo en una solución de goma o en prensa por medio de la aplicación de tinta y/o solución de mojado, la capa fotopolimerizable puede comprender también un polímero como se describe en el documento EP 1 952 001. De acuerdo con esta realización preferida, la capa fotopolimerizable comprende un polímero que contiene un grupo ácido y un compuesto nitrogenado alcalino capaz de neutralizar dicho grupo ácido, o dicha capa fotopolimerizable comprende un polímero que contiene un grupo ácido que es neutralizado por un compuesto nitrogenado alcalino.

El aglutinante puede comprender también un grupo funcional reticulable en la cadena principal o en una cadena lateral. Un grupo reticulable es capaz de reticular el aglutinante polimérico durante su exposición. El grupo funcional reticulable puede ser un grupo etilénicamente insaturado, un grupo amino, un grupo epoxi, un grupo tiol, un átomo de halógeno o una sal de onio. Preferiblemente, el aglutinante polimérico contiene un grupo etilénicamente insaturado. Algunos ejemplos de aglutinantes reticulables adecuados se describen en el documento EP 1 748 317 (párrafos [0075] a [0084]). El contenido de grupos reticulables (contenido de enlaces dobles insaturados polimerizables por radicales determinado por medio de titulación con yodo) en el polímero aglutinante es preferiblemente de 0,1 a 10,0 mmoles, más preferiblemente de 1,0 a 7,0 mmoles, y lo más preferiblemente de 2,0 a 5,5 mmoles, por g de polímero aglutinante. La propiedad de reticulación del aglutinante puede aumentar la durabilidad de las áreas de imagen de la plancha de impresión y por lo tanto mejorar la tirada.

Los polímeros orgánicos utilizados como aglutinantes tienen un peso molecular promedio M_w típico entre 600 y 200.000, preferiblemente entre 1.000 y 100.000.

Por lo general, la cantidad de aglutinantes varía de 10 a 90 % en peso, preferiblemente de 20 a 80 % en peso, con respecto al peso total de los componentes no volátiles de la composición.

60 La cantidad total de los compuestos polimerizables con respecto a la cantidad total de aglutinante es preferiblemente de 4,0 a 0,5, más preferiblemente de 2,0 a 1,0.

Polímero hidrófilo

65 Se puede añadir un polímero hidrófilo a la capa fotopolimerizable para aumentar la capacidad de revelado. Entre los ejemplos adecuados del polímero hidrófilo se incluyen aquellos que tienen un grupo hidrófilo tales como un grupo

hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo carboxilato, un grupo hidroxietilo, un grupo polioxietilo, un grupo hidroxipropilo, un grupo polioxipropilo, un grupo amino, un grupo aminoetilo, un grupo aminopropilo, un grupo amonio, un grupo amida, un grupo carboximetilo, un grupo ácido sulfónico y un grupo ácido fosfórico. Entre sus ejemplos específicos se incluyen la goma arábica, la caseína, la gelatina, derivados de almidón, la carboximetilcelulosa y sus sales de sodio, el acetato de celulosa, el alginato de sodio, copolímeros de acetato de vinilo-ácido maleico, copolímeros de estireno-ácido maleico, poli(ácidos acrílicos) y sus sales, ácidos poli(met)acrílicos y sus sales, homopolímeros y copolímeros de (met)acrilato de hidroxietilo, homopolímeros y copolímeros de (met)acrilato de hidroxipropilo, homopolímeros y copolímeros de (met)acrilato de hidroxibutilo, polietilenglicoles, polímeros de hidroxipropileno, poli(alcoholes vinílicos), poli(acetatos de vinilos) hidrolizados, polivinilformal, polivinilbutiral, polivinilpirrolidona, homopolímeros y polímeros de (met)acrilamida. El polímero hidrófilo tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso de 5.000 o más, más preferiblemente de 10.000 a 300.000. El polímero hidrófilo puede ser un polímero aleatorio, un polímero de bloque o un polímero de injerto. El contenido de polímero hidrófilo en la capa registradora de imagen es preferiblemente de 20 % en peso o menos, más preferiblemente de 10 % en peso o menos, con respecto al contenido de sólidos completo de la capa registradora de imagen.

Los polímeros hidrófilos particularmente preferidos son aquellos descritos en el documento EP-A 06 120 509 no publicado en el que el polímero hidrófilo es un polímero que tiene al menos 1 % en moles de una unidad monomérica capaz de interactuar con el soporte y al menos 30 % en moles de una unidad monomérica hidrófila. En el documento EP-A 06 120 509, el polímero hidrófilo se utiliza combinado con un compuesto promotor de la adherencia no polimérico, comprendiendo dicho compuesto un grupo capaz de interactuar con la superficie de aluminio. El polímero hidrófilo y el compuesto promotor de la adherencia también se pueden incorporar en una capa intermedia situada entre el soporte y la capa registradora de imagen.

Tinte de contraste

El recubrimiento de la plancha de impresión litográfica puede comprender adicionalmente un colorante. El colorante puede ser un tinte o un pigmento. Después del revelado con una solución de goma o con un revelador alcalino, al menos parte del colorante permanece en las áreas de recubrimiento endurecidas y proporciona una imagen visible, lo que posibilita el examen de la imagen litográfica sobre las planchas de impresión reveladas. En el documento WO 2005/111727 se describen tintes y/o pigmentos preferidos. Los pigmentos altamente preferidos son las ftalocianinas predispersadas. Su cantidad por lo general varía de alrededor de 1 al 15 % en peso, preferiblemente de alrededor de 2 a 7 % en peso, con respecto al peso total de los compuestos no volátiles en la composición fotosensible. Los pigmentos de ftalocianina predispersados particularmente adecuados se describen en el documento DE 199 15 717 y el documento DE 199 33 139. Se da preferencia a los pigmentos de ftalocianina sin metales.

La composición fotopolimerizable puede comprender también compuestos que se decoloran o se coloran cuando se exponen a luz violeta. Se prefieren los compuestos que experimentan decoloración o coloración por radicales o ácidos, generada por la exposición a la luz violeta. Especialmente para la realización de procesamiento en prensa de esta invención, tales compuestos dan lugar a una imagen directamente visible que posibilita la inspección de la imagen que se va a imprimir. Se pueden utilizar varios tintes para este fin, p. ej. tintes de difenilmetano, trifenilmetano, tiazina, oxazina, xanteno, antraquinona, iminoquinona, azo y azometino.

Otros ingredientes

La composición fotopolimerizable puede comprender adicionalmente otros ingredientes tales como, por ejemplo, tensioactivos, inhibidores de polimerización, plastificantes, partículas inorgánicas y compuestos hidrófilos de bajo peso molecular.

En los documentos US 6 410 205, EP 1 288 720 y WO 2005/109103 se describen inhibidores preferidos para su uso en el recubrimiento fotopolimérico.

Se pueden añadir diferentes tensioactivos a la capa fotopolimerizable. Se pueden utilizar tanto tensioactivos poliméricos como tensioactivos de bajo peso molecular. Se prefieren los tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos no iónicos preferidos son los polímeros y oligómeros que contienen uno o más segmentos de poliéter (tales como polietilenglicol, polipropilenglicol, y copolímeros de etilenglicol y propilenglicol). Ejemplos de tensioactivos no iónicos preferidos son los copolímeros de bloque de propilenglicol y etilenglicol (también denominados copolímeros de bloque de óxido de propileno y óxido de etileno), oligómeros de acrilato etoxilados o propoxilados, y alquilfenoles polietoxilados y alcoholes grasos polietoxilados. El tensioactivo no iónico se añade preferiblemente en una cantidad que varía entre 0,1 y 30% en peso del recubrimiento, más preferiblemente entre 0,5 y 20%, y lo más preferiblemente entre 1 y 15%.

Capa superior

El recubrimiento comprende preferiblemente una capa superior, también referida como sobrecapa,

sobrerrecubrimiento o capa protectora y aplicada por lo general sobre la capa registradora de imagen, que actúa como una capa de barrera de oxígeno.

Los aglutinantes preferidos que se pueden utilizar en la capa superior se describen en el documento WO 2005/029190 (página 36 línea 3 a páginas 39 línea 25), el documento US 2007/0020563 (párrafo [0158]) y el documento EP 1 288 720 (párrafos [0148] y [0149]). El aglutinante más preferido para la capa superior es el poli(alcohol vinílico). El poli(alcohol vinílico) tiene preferiblemente un grado de hidrólisis que oscila entre el 74 % en moles y el 99 % en moles. El peso molecular promedio en peso del poli(alcohol vinílico) se puede determinar midiendo la viscosidad de una solución acuosa al 4 % en peso a 20°C, como se define en DIN 53 015. Este número de viscosidad varía preferiblemente entre 3 y 26, más preferiblemente entre 3 y 15, lo más preferiblemente entre 3 y 10. Preferiblemente, se utiliza una mezcla de poli(alcoholes vinílicos) que tienen un número de hidrólisis y viscosidad diferentes.

También se pueden utilizar poli(alcoholes vinílicos) modificados, p. ej. poli(alcoholes vinílicos) que tienen un grupo carboxilo y/o un grupo ácido sulfónico, preferiblemente junto con poli(alcoholes vinílicos) no modificados.

El espesor de recubrimiento de la capa superior se encuentra preferiblemente entre 0,25 y 1,75 g/m², más preferiblemente entre 0,30 y 1,30 g/m², lo más preferiblemente entre 0,40 y 1,00 g/m². En una realización más preferida de la presente invención, la capa superior tiene un espesor de recubrimiento entre 0,25 y 1,75 g/m² y comprende un poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de hidrólisis que varía entre 74 % en moles y 99 % en moles y un número de viscosidad tal como definido anteriormente que varía entre 3 y 26.

Además de actuar como barrera para el oxígeno, la sobrecapa puede ser fácilmente eliminable durante el procesamiento y ser suficientemente transparente a la radiación actínica, p. ej. de 300 a 500 nm.

La sobrecapa puede comprender otros ingredientes tales como tensioactivos aniónicos, p. ej. alquilsulfato de sodio o alquilsulfonato de sodio, tensioactivos anfotéros, p. ej. alquilaminocarboxilato y alquilaminodicarboxilato, tensioactivos no iónicos, p. ej. polioxietilenoalquilfeniléter, aditivos, p. ej. alquilendiaminas alcoxiladas, como descritas en el documento EP 1 085 380 (párrafos [0021] y [0022]), glicerina, partículas inorgánicas, pigmentos, etc.

Capa intermedia - compuesto promotor de la adherencia

La capa intermedia opcional puede comprender compuestos promotores de la adherencia. No obstante, estos compuestos promotores de la adherencia también se pueden incorporar a la capa fotopolimerizable. Preferiblemente, el compuesto promotor de la adherencia es un compuesto capaz de interactuar con dicho soporte, p. ej. un compuesto que tiene un enlace etilénicamente insaturado polimerizable por adición y un grupo funcional capaz de interactuar con el soporte, más preferiblemente un grupo funcional capaz de interactuar con un soporte de aluminio granulado y anodizado. Por "interactuar" se entiende cada tipo de reacción física y/o química o proceso físico y/o químico por medio de la cual (del cual), entre el grupo funcional y el soporte, se forma un enlace que puede ser un enlace covalente, un enlace iónico, un enlace complejo, un enlace de coordinación o un enlace de tipo puente de hidrógeno y que puede formarse mediante un proceso de adsorción, una reacción química, una reacción ácido-base, una reacción de formación de complejos o una reacción de un grupo quelante o un ligando. El compuesto promotor de la adherencia se puede seleccionar entre al menos uno de los compuestos de bajo peso molecular o compuestos poliméricos descritos en el documento EP-A 851 299 de la línea 22 de la página 3 a la línea 1 de la página 4, el documento EP-A 1 500 498 del párrafo [0023] en la página 7 al párrafo [0052] en la página 20, el documento EP-A 1 495 866 del párrafo [0030] de la página 5 al párrafo [0049] de la página 11, el documento EP-A 1 091 251 del párrafo [0014] de la página 3 al párrafo [0018] de la página 20, y el documento EP-A 1 520 694 del párrafo [0023] de la página 6 al párrafo [0060] de la página 19. Algunos compuestos preferidos son aquellos compuestos que comprenden un grupo fosfato o fosfonato como grupo funcional capaz de adsorberse sobre el soporte de aluminio y que comprenden un grupo reactivo con un enlace doble etilénico polimerizable por adición, especialmente los descritos en el documento EP-A 851 299 de la línea 22 de la página 3 a la línea 1 de la página 4 y el documento EP-A 1 500 498 del párrafo [0023] de la página 7 al párrafo [0052] de la página 20. También se prefieren los compuestos que comprenden grupos trialkiloxisilano, en lo sucesivo en este documento también denominados grupos "trialcoxi-silano", en los que el grupo alquilo es preferiblemente metilo o etilo, o en los que los grupos trialkiloxisilano son hidrolizados al menos parcialmente a grupos silanol, como grupo funcional capaz de adsorberse sobre el soporte, especialmente agentes de acoplamiento de silano que tienen un grupo reactivo con un enlace doble etilénico polimerizable por adición, como se describe en el documento EP-A 1 557 262, párrafo [0279] de la página 49, y el documento EP-A 1 495 866, párrafo [0030] de la página 5 a párrafo [0049] de la página 11. El compuesto promotor de la adherencia puede estar presente en la capa fotopolimerizable en una cantidad que varía entre 1 y 50 % en peso, preferiblemente entre 3 y 30 % en peso, más preferiblemente entre 5 y 20 % en peso con respecto a la cantidad total de los componentes no volátiles de la composición. El compuesto promotor de la adherencia puede estar presente en la capa intermedia en una cantidad de al menos 50 % en peso, preferiblemente al menos 80 % en peso, más preferiblemente al menos 90 % en peso, lo más preferiblemente 100 % en peso con respecto a la cantidad total de los componentes no volátiles de la composición. La capa intermedia opcional tiene un espesor de recubrimiento que varía preferiblemente entre 0,001 y 1,5 g/m², más preferiblemente entre 0,003 y 1,0 g/m², lo más preferiblemente entre 0,005 y 0,7 g/m².

Soporte

5 Un soporte litográfico particularmente preferido es un soporte de aluminio granulado y anodizado electroquímicamente. 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 en las que se exponen los precursores de plancha de impresión. El granulado y el anodizado de soportes de aluminio son técnicas bien conocidas. El ácido usado para el granulado puede ser, por ejemplo, ácido nítrico o ácido sulfúrico. Preferiblemente, el ácido usado para el granulado comprende cloruro de hidrógeno.

10 También pueden usarse mezclas, por ejemplo de cloruro de hidrógeno y ácido acético. Se conoce bien la relación entre los parámetros de granulado y anodizado electroquímico tales como la tensión del electrodo, la naturaleza y la concentración del electrolito ácido o el consumo de energía por un lado y la calidad litográfica obtenida en términos de Ra y peso anódico (g/m^2 de Al_2O_3 formado sobre la superficie de aluminio) por otro lado. Pueden encontrarse más detalles sobre la relación entre los diversos parámetros de producción y Ra o peso anódico, por ejemplo, en el artículo "Management of Change in the Aluminium Printing Industry" por F. R. Mayers, publicado en la revista ATB Metallurgie, volumen 42 n° 1-2 (2002), pág. 69.

15 Los pesos anódicos preferidos se encuentran entre 0,5 y 10 g/m^2 de Al_2O_3 , más preferiblemente entre 1 y 5 g/m^2 de Al_2O_3 .

20 Un sustrato de aluminio preferido, caracterizado por una rugosidad media aritmética con respecto a la línea central Ra inferior a 0,45 μm , se describe en el documento EP 1 356 926.

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

30

35

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

40

Otro tratamiento es el denominado sellado de los microporos, tal y como se describe en el documento WO 2005/111717.

45 La optimización del diámetro de poro y su distribución de la superficie de aluminio granulada y anodizada como se ha descrito puede aumentar la durabilidad en la prensa de la plancha de impresión y puede mejorar la resolución de la plancha de impresión. La evitación de poros grandes y profundos puede mejorar también el comportamiento de virado de la plancha de impresión.

50 En el documento EP 1 826 021 se describe un método de caracterización de la superficie de un aluminio granulado y anodizado. El parámetro "profundidad de picadura media" calculado según este método de caracterización, se correlaciona con el número y la profundidad de las picaduras presentes en la superficie de aluminio. La profundidad de picadura media de la superficie de aluminio es preferiblemente inferior a 2,0 μm , más preferiblemente inferior a 1,8 μm y lo más preferiblemente inferior a 1,5 μm . La desviación estándar de la "profundidad de picadura media" es preferiblemente inferior a 0,70 μm , más preferiblemente inferior a 0,50 μm y aún más preferiblemente inferior a 0,35 μm .

55

60 El soporte de aluminio granulado y anodizado puede ser un material de tipo lámina tal como una plancha o puede ser un elemento cilíndrico tal como un manguito que puede deslizarse alrededor de un cilindro de impresión de una prensa de impresión.

65 El soporte también puede ser un soporte flexible que puede estar provisto de una capa hidrófila, denominada en lo sucesivo "capa base". El soporte flexible es, por ejemplo, papel, una película de plástico o aluminio. Algunos ejemplos preferidos de película de plástico son una película de polietilentereftalato, una película de polietilennaftalato, una película de acetato de celulosa, una película de poliestireno, una película de policarbonato, etc. El soporte de película de plástico puede ser opaco o transparente. La capa base es preferiblemente una capa hidrófila reticulada obtenida a partir de un aglutinante hidrófilo reticulado con un agente de endurecimiento tal como

formaldehído, glioxal, poliisocianato o un tetra-alkilortosilicato hidrolizado. Este último se prefiere particularmente. El espesor de la capa base hidrófila puede variar en el intervalo de 0,2 a 25 μm y es, preferiblemente, de 1 a 10 μm . Pueden encontrarse más detalles de modos de realización preferidos de esta capa base, por ejemplo, en el documento EP-A 1 025 992.

5

Exposición

El método para la fabricación de una plancha de impresión de acuerdo con la presente invención utiliza un láser que emite luz con una longitud de onda de 300 a 500 nm, más preferiblemente de 350 a 450 nm y que tiene preferiblemente una densidad de energía medida en la superficie de la plancha de 100 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ o menos.

10

Preferiblemente se utilizan diodos láser, muy preferiblemente, diodos láser semiconductores basados en InGaN comercialmente disponibles que tienen una longitud de onda de 405 nm, para exponer los precursores de plancha de impresión litográfica. La potencia de los diodos láser puede estar entre 5 y 200 mW, preferiblemente entre 20 mW y 150 mW, lo más preferiblemente entre 50 mW y 80 mW. Se puede utilizar un diodo láser para exponer los precursores de plancha de impresión litográfica, pero también se pueden utilizar múltiples diodos láser.

15

Se conocen tres categorías principales de filmadoras de planchas, es decir aparatos en los que las planchas de impresión litográfica se exponen a modo de imagen con un haz láser, y se pueden utilizar en la presente invención: filmadoras de planchas de tipo cama plana, filmadoras de planchas con tambor interno (ITD) y filmadoras de planchas con tambor externo (XTD).

20

Una filmadora de planchas particularmente preferida, un aparato de tambor externo que emite uno o más haces láser de barrido que tienen una longitud de onda entre 390 y 420 nm y una densidad de energía, medida en la superficie del precursor, de 100 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ o menos, y un método para fabricar una plancha de impresión mediante el uso de la filmadora de planchas se describe en el documento WO 2007/113083. El tiempo de residencia por pixel del haz láser de barrido es preferiblemente de 0,5 a 10 microsegundos.

25

También es adecuado el aparato descrito en el documento US 2006/0001849 que comprende un cabezal de formación de imágenes que comprende una pluralidad de diodos láser que emiten luz de una longitud de onda entre 350 nm y 450 nm. Puesto que cada punto sobre la plancha de impresión litográfica que va a ser expuesta recibe luz, emitida por una pluralidad de diodos láser, se pueden utilizar diodos láser de baja energía.

30

En la presente invención también se puede utilizar el método descrito en el documento WO 2005/111717 que comprende la exposición a modo de imagen de un precursor de plancha de impresión litográfica fotopolimerizable con un tiempo de formación de imagen por pixel de 1 milisegundo o menos mediante el uso de una luz láser con una longitud de onda de emisión de 250 nm a 420 nm.

35

Pre calentamiento

40

Las planchas de impresión litográfica se someten opcionalmente a una etapa de pre calentamiento. En tal etapa de pre calentamiento que se lleva a cabo después de la exposición a modo de imagen y antes del revelado, el precursor de plancha se calienta para aumentar o acelerar la reacción de polimerización y/o la reacción de reticulación. La etapa de pre calentamiento puede mejorar las propiedades de impresión, por ejemplo la reproducción de puntos pequeños o la durabilidad en prensa (tirada), de la plancha de impresión. No existe límite de tiempo particular entre la exposición y el pre calentamiento, pero la etapa de pre calentamiento se lleva a cabo por lo común dentro de un espacio de tiempo después de la exposición de menos de 10 minutos, preferiblemente menos de 5 minutos, más preferiblemente menos de 1 minuto, lo más preferiblemente el pre calentamiento se lleva a cabo inmediatamente después de la exposición a modo de imagen, es decir dentro un espacio de tiempo de menos de 30 segundos. En esta etapa de calentamiento, el precursor se calienta a una temperatura de preferiblemente 80°C a 150°C, más preferiblemente de 90 a 140°C, lo más preferiblemente de 100°C a 130°C durante preferiblemente 1 segundo a 1 minuto, más preferiblemente de 5 segundos a 45 segundos, lo más preferiblemente de 10 segundos a 30 segundos. La unidad de pre calentamiento está provista preferiblemente con elementos calefactores tales como lámparas de IR, lámparas de UV, aire calentado, un rodillo metálico calentado o un rodillo de caucho de silicona, etc.

55

La unidad de pre calentamiento se conecta preferiblemente al aparato de revelado para posibilitar el transporte automático desde la unidad de pre calentamiento al aparato de revelado en un único aparato. Preferiblemente se proporciona una sección de refrigeración entre la sección de pre calentamiento y la sección de revelado de dicho único aparato.

60

La unidad de pre calentamiento y la unidad de revelado se pueden conectar también a la filmadora de planchas para posibilitar el transporte automático del precursor expuesto primero a la unidad de pre calentamiento y después a la unidad de revelado. También aquí se puede proporcionar una sección de refrigeración entre la unidad de pre calentamiento y la unidad de revelado.

65

Revelado

Revelador alcalino

5 Los precursores de plancha de impresión fotopolimerizables se revelan, de acuerdo con una realización de la presente invención, en una solución acuosa alcalina. En la etapa de revelado, se eliminan la capa superior completa y la parte no expuesta de la capa fotosensible. La eliminación (por lavado) de la capa superior y el revelado de la capa fotosensible se pueden realizar en dos etapas separadas por este orden, pero también se pueden realizar simultáneamente en una etapa. Preferiblemente, la capa superior se eliminó por lavado con agua antes de la etapa de revelado. La eliminación por lavado se puede realizar con agua fría, pero se prefiere utilizar agua caliente para
10 acelerar el proceso.

La solución reveladora es preferiblemente una solución alcalina acuosa que tiene un pH de 9 a 14, siendo particularmente preferido un pH de 11,5 a 13,5. La solución reveladora puede contener un pequeño porcentaje, preferiblemente menos de 5 % en peso, de un disolvente orgánico, miscible con agua. Para ajustar el pH de la
15 solución, se utiliza preferiblemente un hidróxido alcalino.

Algunos ejemplos de los ingredientes adicionales preferidos de la solución reveladora comprenden solos o combinados fosfatos alcalinos, carbonatos alcalinos, bicarbonatos alcalinos, un compuesto amínico orgánico, silicatos alcalinos, agentes tampón, agentes complejantes, agentes antiespumantes, agentes tensioactivos y tintes, tal y como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 1 273 972, el documento EP-A 1 521 123, el documento WO 2005/111717 y los documentos EP-A 1 722 274 y 1 722 275, pero los ingredientes adecuados no están limitados a estos y se pueden utilizar ingredientes adicionales.
20

El método de revelado empleado no está limitado particularmente y se puede llevar a cabo sumergiendo y sacudiendo la plancha en un revelador, eliminando físicamente las áreas sin imagen a la vez que están siendo disueltas en un revelador por medio, por ejemplo, de un cepillo, o pulverizando el revelador sobre la plancha de manera que se eliminen áreas sin imagen. El tiempo para el revelado se selecciona de manera que las áreas sin imagen se eliminan adecuadamente, y se selecciona opcionalmente en un intervalo de 5 segundos a 10 minutos. El revelado se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, por ejemplo entre 25°C y 50°C,
25 más preferiblemente entre 25°C y 40°C.
30

Solución de goma

En otra realización preferida de esta invención, el revelador utilizado en el método como se define en la reivindicación 1 es una solución de goma. Una composición preferida de la solución de goma que se va a utilizar en la presente invención se describe en el documento WO 2005/111727 (páginas 5 a 11) y en el documento WO 2007/057442. El revelado con la solución de goma se puede realizar a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, p. ej. entre 25 y 50°C. El revelado se puede llevar a cabo hasta que la solución de goma se agota y tiene que ser remplazada por una solución de goma fresca o la solución de goma se regenera constantemente mediante la adición de solución de goma fresca en función de la cantidad de precursores de plancha de impresión revelados. La solución de goma, utilizada para la regeneración, puede tener la misma o diferente, preferiblemente superior, concentración. La etapa de revelado del método como se define en la reivindicación 1 puede comprender una etapa de prelavado como se describe en el documento EP 1 788 450. En este método, el revelado comprende el lavado del precursor en una estación de prelavado mediante la aplicación de agua o una solución acuosa al recubrimiento, eliminándose de ese modo al menos parte de la capa superior, seguido del revelado del precursor en una estación de engomado mediante la aplicación de una solución de goma al recubrimiento del precursor, eliminándose de ese modo las áreas no expuestas de la capa fotopolimerizable del soporte y engomando la plancha en una sola etapa. La etapa de revelado de esta invención puede comprender también dos etapas de engomado como se describe en los documentos EP 1 788 441 y EP 1 788 444. El documento EP-A 05 110 916 describe un revelado llevado a cabo en una estación de engomado, comprendiendo dicha estación de engomado una primera y al menos una segunda unidad de engomado, donde el precursor se lava en la primera unidad de engomado mediante la aplicación de una solución de goma al recubrimiento, eliminándose de ese modo al menos parte de la capa superior, y donde a continuación el precursor se revela en la segunda unidad de engomado con una solución de goma, eliminándose de ese modo las áreas no expuestas de la capa fotopolimerizable del soporte y engomando la plancha en una sola etapa. El documento EP-A 05 110 919 describe un revelado llevado a cabo en una estación de engomado que comprende una primera y al menos una segunda unidad de engomado, donde el precursor se revela consecutivamente en dicha primera y dicha segunda unidad de engomado con una solución de goma, eliminándose de ese modo las áreas no expuestas de la capa fotopolimerizable del soporte y engomando la plancha en una sola etapa.
35
40
45
50
55
60

Revelado en prensa

En otra realización preferida de esta invención, el revelado se lleva a cabo en prensa aplicando la tinta y/o la solución de fuente a las planchas expuestas a modo de imagen. Las áreas no expuestas de la capa fotopolimerizable son eliminadas mediante disolución o dispersión por la tinta y/o la solución de fuente acuosa
65

mientras que las zonas expuestas no son eliminadas sustancialmente por medio de la aplicación de la tinta y/o la solución de fuente. Asimismo para la realización del revelado en prensa, la composición fotopolimerizable comprende preferiblemente un polímero como se ha descrito en el documento EP 1 952 201 y se ha explicado con detalle anteriormente.

- 5 El revelado también se puede realizar combinando las realizaciones para el revelado como se ha descrito anteriormente, p. ej. combinando el revelado con una solución de goma con el revelado en prensa mediante la aplicación de la tinta y/o la solución de fuente.
- 10 Después del revelado, la plancha de impresión se puede someter a varios tratamientos de post-revelado bien conocidos (p. ej. secado, horneado, relavado, etc.).

EJEMPLOS

15 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).

- 20
- PVA-1 : alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de saponificación del 88% en moles, viscosidad de 4 mPa.s de una solución al 4% en peso a 20°C).
 - PVA-2: alcohol polivinílico completamente hidrolizado (grado de saponificación del 98% en moles, viscosidad de 6 mPa.s de una solución al 4% en peso a 20°C).
- 25
- PVA-3 : alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de saponificación del 88% en moles, viscosidad de 8 mPa.s de una solución al 4% en peso a 20°C).
 - Acticide[®] : Acticide LA 1206[®], un biocida, comercialmente disponible en THOR.
 - Lupasol P[®] : una solución acuosa al 50% en peso de una polietilenimina, comercialmente disponible en BASF.
 - Lutensol A8[®] : una solución al 90% en peso de un tensioactivo, comercialmente disponible en BASF.
- 30
- Edaplan[®] : una solución al 10% en peso de Edaplan LA 411[®], un copolímero modificado de siloxano-glicol, comercialmente disponible en MUNZING CHEMIE GMBH, en Dowanol PM.
 - Dowanol PM[®] : 1-metoxi-2-propanol, comercialmente disponible en DOW CHEMICAL COMPAGNY.
 - FST426R : una solución que contiene el 88,2% en peso de un producto de reacción a partir de 1 mol de 2,2,4-trimetilhexametildiisocianato y 2 moles de hidroxietilmetacrilato (viscosidad 3,30 mm²/s a 25°C),
- 35
- Mono Z1620[®] : una solución en MEK que contiene el 30,1% en peso de un producto de reacción a partir de 1 mol de hexametildiisocianato, 1 mol de 2-hidroxietilmetacrilato y 0,5 mol de 2-(2-hidroxietil)-piperidina (viscosidad 1,7 mm²/s a 25°C).
 - MEK : metil etil cetona.
 - Heliogene Blue : dispersión de Heliogene Blue D 7490[®] (9,9% en peso, viscosidad 7,0 mm²/s a 25 °C), marca comercial de BASF AG, como se define en el documento EP 1 072 956.
- 40
- Hostanox 03[®] : un antioxidante fenólico, comercialmente disponible en Clariant.
 - HABI[®] : 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-1,2-bisimidazol, comercialmente disponible en SUMITOMO.
 - MBT : 2-mercaptobenzotiazol.
 - KL7177[®] : copolímero de ácido metacrílico/metacrilato de metilo, comercialmente disponible en Clariant.

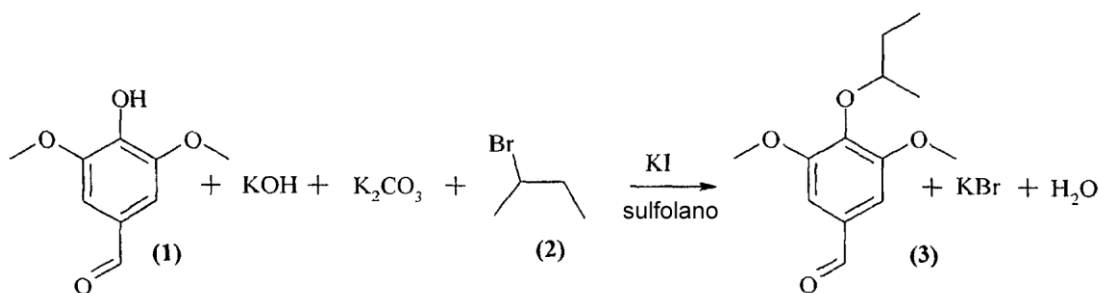
45 EJEMPLO 1 : Preparación de los sensibilizadores simétricos SS-01 a SS-06

Todos los sensibilizadores simétricos SS-01 a SS-06 se prepararon como se describe en el documento WO 2005/029187. La preparación de SS-04 se describe en detalle más adelante. SS-01, SS-02, SS-03, SS-05 y SS-06 se obtuvieron usando el mismo esquema de reacción.

50

Preparación de SS-04

SS-04 se preparó según los esquemas de reacción II y III.

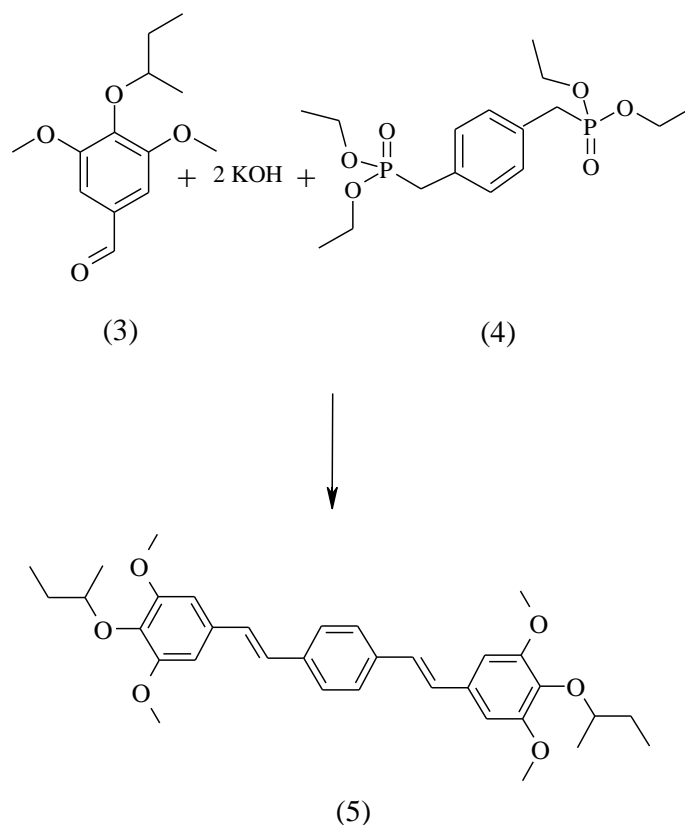


5

Esquema II

A una mezcla de 8,365 kg (45,0 moles) de siringaldehído (1) y 1,494 kg (9,0 moles) de yoduro de potasio se le añadieron 20,25 l de sulfolano a temperatura ambiente. Después de calentar la mezcla hasta 30°C, se añadieron 3,12 kg (47,25 moles) de KOH y 2,80 kg (20,25 moles) de K₂CO₃. Después de calentar la mezcla de reacción hasta 75°C, se añadieron 12,78 kg (90,0 moles) de 2-bromobutano (2) a lo largo de un período de 30 minutos. Se continuó calentando a 75°C durante 24 horas, seguido de refrigeración hasta 25°C. A continuación, se añadieron 25 l de agua y la mezcla de reacción se extrajo con 18 l de metil t-butil éter (MTBE). La fase orgánica se lavó consecutivamente (i) dos veces con 6,0 l de una solución al 7,5 % en peso de K₂CO₃ en agua, (ii) se lavó dos veces con 13,5 l de agua pura y finalmente (iii) se lavó dos veces con 4,5 kg de una solución al 20 % en peso de NaCl en agua. El disolvente MBTE se eliminó mediante destilación a presión reducida de 50 mBar a 75°C. Se obtuvieron 7,845 kg del intermedio (3) en forma de un aceite de color amarillo que se utiliza sin purificación en la reacción subsiguiente (véase el esquema de reacción III).

15



20

Esquema III

A una mezcla de 9,63 kg (25,46 moles) de bis-fosfonato de p-xileno (4) y 12,13 kg (50,92 moles) del intermedio crudo (3) en 20 l de THF, se le añadieron 4,70 kg (71,3 moles) de KOH a temperatura ambiente. Después de

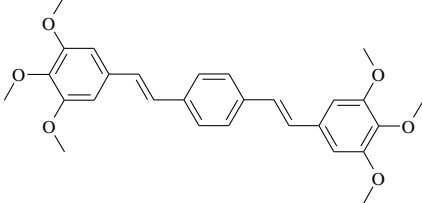
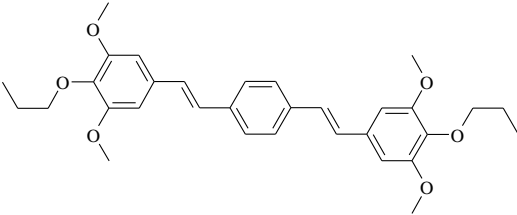
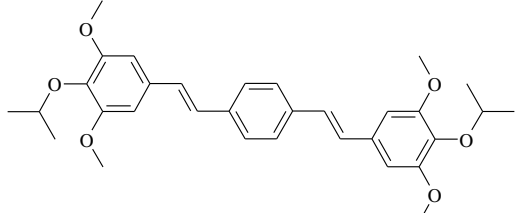
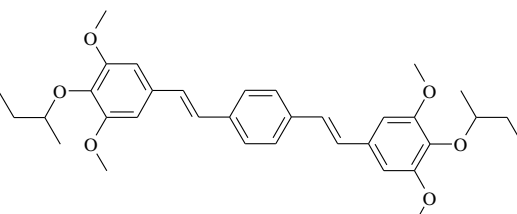
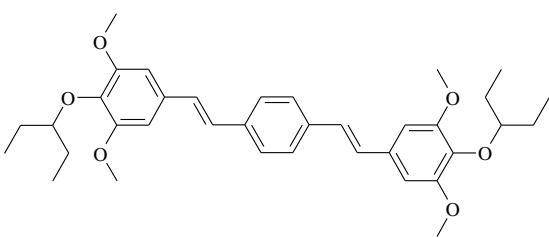
25

calentar la mezcla de reacción agitada a reflujo durante 3,5 horas, el producto de reacción se precipitó mediante la adición de una mezcla de 25,2 kg de metanol y 9,9 kg de agua, seguido de refrigeración adicional hasta 20°C. El producto cristalino (5) se separó por filtración, se lavó con varias porciones de metanol/agua en el filtro y se secó a 50°C.

5 Los sensibilizadores simétricos SS-01 a SS-06 se muestran en la Tabla 1 junto con su solubilidad en metil etil cetona (S (MEK)) medida a 20°C.

Tabla 1

10

Sensibilizador simétrico		S (MEK) (% en peso)
SS-01		0,89
SS-02		4,75
SS-03		0,45
SS-04		8,71
SS-05		9,64

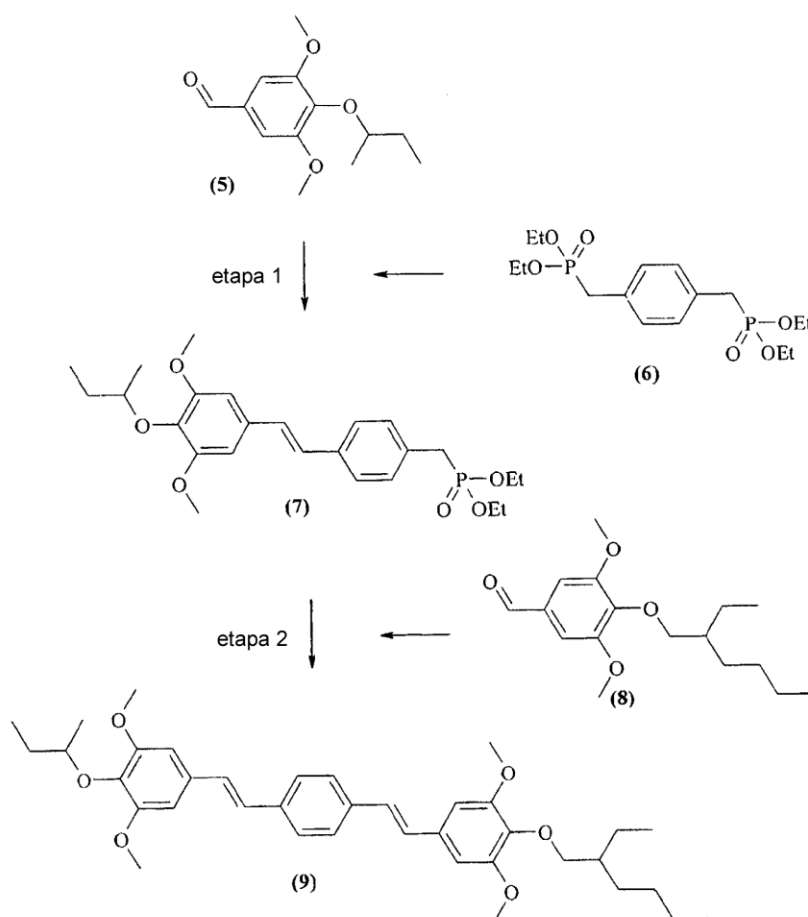
SS-06		23,21
-------	--	-------

EJEMPLO 2 : Preparación de los sensibilizadores asimétricos AS-01 a AS-05

Síntesis del sensibilizador asimétrico AS-01

5

AS-01 se preparó de acuerdo con el esquema de reacción IV.



10

Esquema IV

Los intermedios (5) y (8) se prepararon como se describe en el documento W0 2005/029187 y el Ejemplo 1.

Etapa 1

15

A una solución de (6) (189 g, 0,5 moles) en etanol (1,3 l) se le añadió KOH (33 g, 0,55 moles). Después de calentar hasta 40°C, se añadió una solución de (5) (119 g, 0,5 moles) en etanol (0,2 l) a lo largo de un período de 1 hora, manteniéndose la temperatura de reacción a 50°C. Al cabo de 1 hora, se añadió una porción adicional de KOH (9 g, 0,15 moles) y se continuó agitando durante 2 horas a 55°C. La mezcla de reacción se concentró a vacío con un evaporador rotativo, produciendo un aceite que se disolvió en acetato de etilo (2,5 l). Después del lavado con ácido acético acuoso (HOAc) (1 M), agua y secar sobre MgSO₄, la solución se concentró a vacío con un evaporador rotativo, produciendo un aceite (290 g). Este aceite se disolvió en metanol (0,6 l) a temperatura ambiente.

20

Después de enfriar a 5°C, se separó un precipitado (56,5 g que contenía principalmente el SS-04 simétrico) por filtración. La solución se concentró, produciendo un aceite (140 g) que se purificó por medio de cromatografía en columna preparativa (gel de sílice, diclorometano / acetato de etilo 1/1) para obtener (7) (27,1 g, 11,7%) en forma de cristales de color blanco.

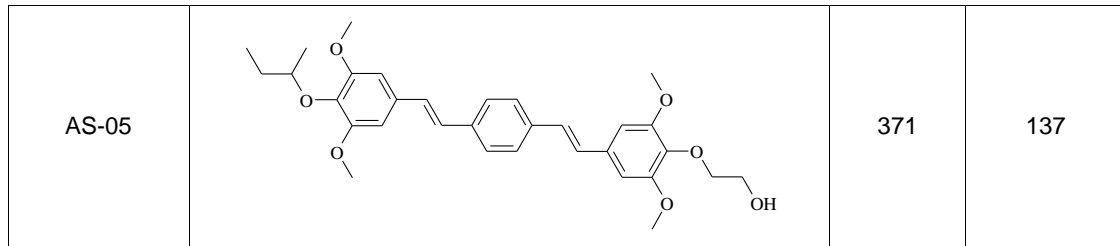
Etapa 2

A una solución de (8) (1,65 g, 5,3 mmoles) y (7) (2,31 g, 5,0 mmoles) en THF (30 ml) a temperatura ambiente se le añadió NaH (0,40 g, 7,5 mmoles). La mezcla de reacción se calentó gradualmente hasta 50-55°C y al cabo de 30 minutos se calentó adicionalmente hasta 65°C durante otros 30 minutos. Después de la adición de metanol (50 ml) y la concentración de la mezcla de reacción a vacío con un evaporador rotativo, el producto crudo (9) se recristalizó (enfriándolo hasta 10°C) en metanol/agua (100/1). Después de la filtración y el lavado con metanol se obtuvo el sensibilizador AS-01 (1,70 g, 56 %).

Los sensibilizadores asimétricos AS-02, AS-03, AS-04 y AS-05 se obtuvieron usando un método de preparación similar. Los sensibilizadores asimétricos AS-01 a AS-05 se muestran en la Tabla 2 junto con su máximo de absorción (Abs. máx. (nm)) y su punto de fusión (°C).

Tabla 2

Sensibilizador asimétrico		Abs. máx. (nm)	Punto de Fusión (°C)
AS-01		371	81
AS-02		370	155
AS-03		371	165
AS-04		371	153



EJEMPLO 3 : Preparación de las mezclas SSMIX-01 a SSMIX-05

5 Las mezclas de sensibilizadores SSMIX-01 a SSMIX-05 se obtuvieron mediante la adición de sensibilizadores individuales en las cantidades apropiadas a 1-metoxi-2-propanol o la solución de recubrimiento. En la Tabla 3 se muestra la composición de SSMIX-01 a SSMIX-05.

Tabla 3

Mezcla	Sensibilizador (SS)		
	SSMIX-01	33 % en peso de SS-04	33 % en peso de SS-05
SSMIX-02	60 % en peso de SS-04	20 % en peso de SS-05	20 % en peso de SS-03
SSMIX-03	60 % en peso de SS-04	40 % en peso de SS-02	-
SSMIX-04	33 % en peso de SS-01	33 % en peso de SS-03	33 % en peso de SS-05
SSMIX-05	33 % en peso de SS-04	33 % en peso de SS-02	33 % en peso de SS-06

10

EJEMPLO 4 : Preparación de las mezclas SSMIX-06 a SSMIX-08

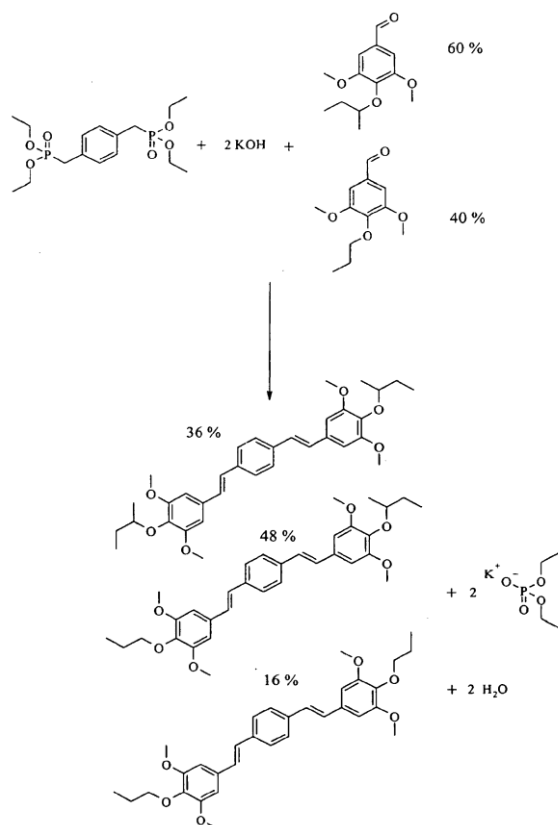
Las mezclas de sensibilizadores SSMIX-06 a SSMIX-08, que comprenden al menos tres sensibilizadores diferentes, se obtuvieron in situ.

15

Preparación de SSMIX-06

SSMIX-06 se preparó de acuerdo con el Esquema V.

(Continúa en página siguiente)



Esquema V

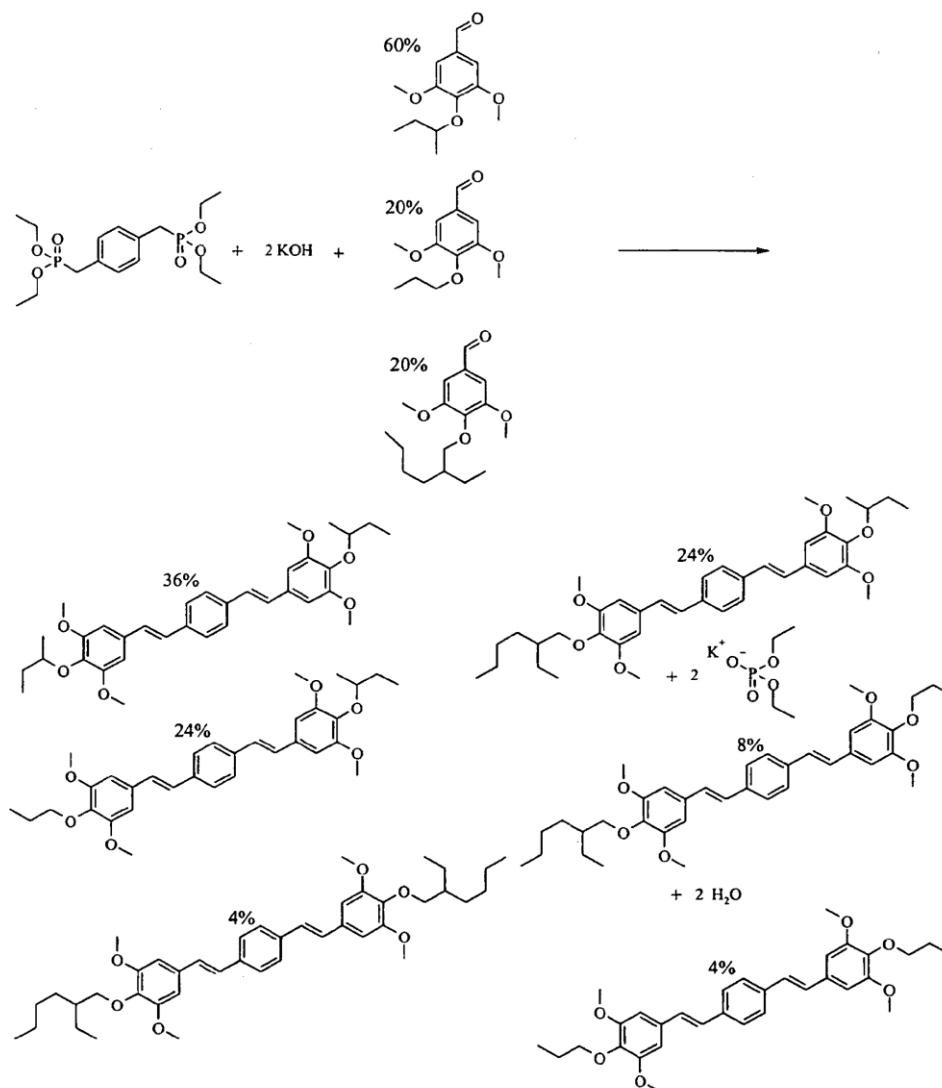
- 5 A una mezcla de 6,15 kg (16,25 moles) de bis-fosfonato de p-xileno, 3,47 kg (14,95 moles) del intermedio crudo, siringaldehído alquilado con n-propilo y 5,62 kg (22,43 moles) del intermedio crudo, es decir siringaldehído alquilado con 1-metilpropilo, en 10,8 kg de tetrahidrofurano (THF), se le añadieron 3,11 kg (47,1 moles) de hidróxido de potasio (KOH) a temperatura ambiente. Después de calentar la mezcla de reacción agitada a reflujo durante 3,5 horas, el producto de reacción se cristalizó mediante la adición de una mezcla de 16,1 kg de metanol (MeOH) y 6,3 kg de agua, seguido de refrigeración adicional hasta 20°C. El producto cristalino (mezcla de tres productos diferentes) se separó por filtración, se lavó con varias porciones de MeOH/agua en el filtro y se secó a 50°C.

15 La proporción molar 40/60 de los dos aldehídos deberá conducir estadísticamente a una proporción molar 36/48/16 en la mezcla de productos, como se muestra en el esquema V. El análisis de la mezcla de productos por medio de cromatografía de gases - espectroscopia de masas (GC-MS) mostró una proporción de 38/47/15. Se demostró que esta proporción era reproducible dentro de un intervalo de 2 %.

(Continúa en página siguiente)

Preparación de SSMIX-07

SSMIX-07 se preparó de acuerdo con el Esquema VI.



5

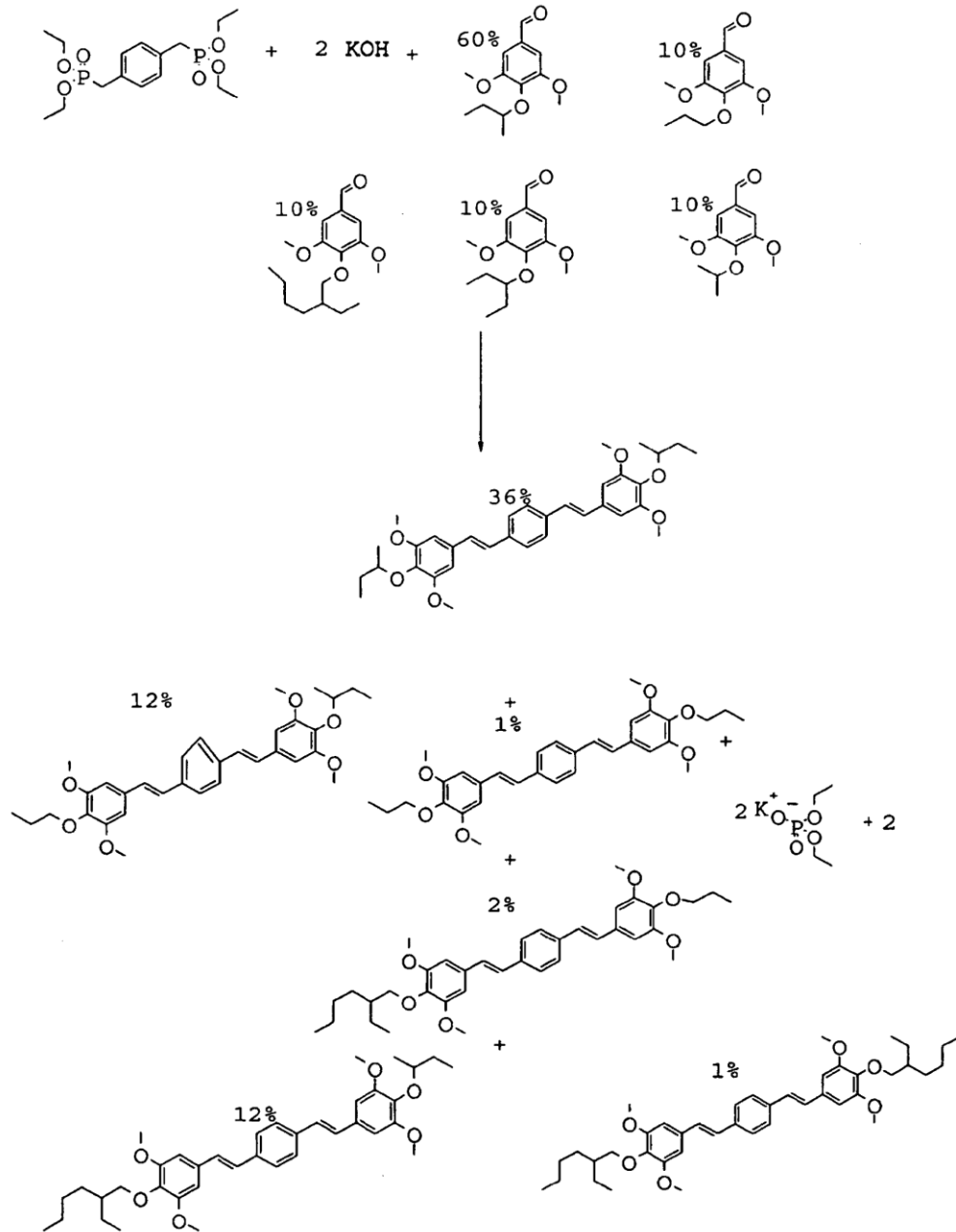
Esquema VI

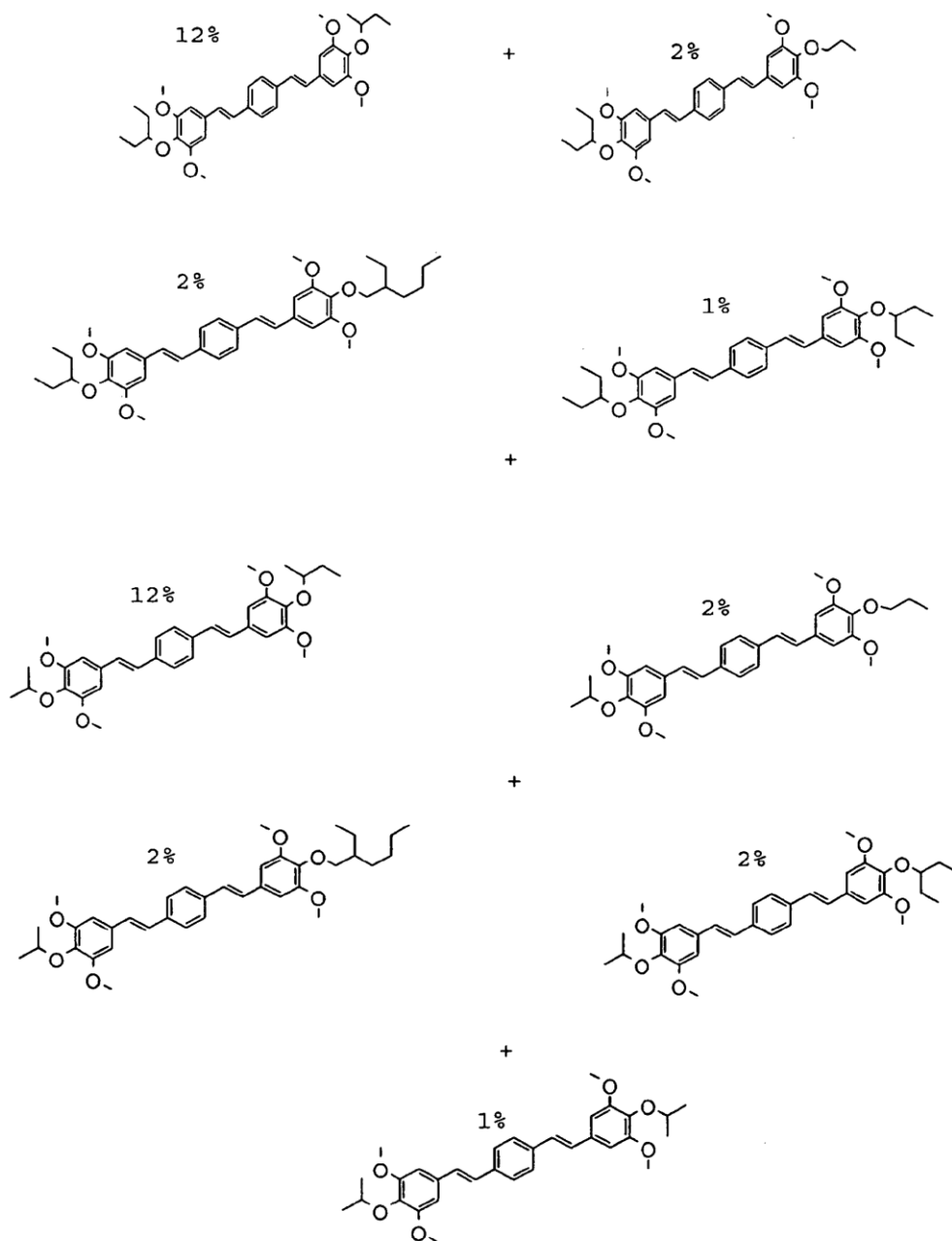
A una mezcla de 456 g (1,2 moles) de bis-fosfonato de p-xileno, 156 g (504 mmoles) del intermedio crudo siringaldehído alquilado con 2-etilhexilo, 119 g (504 mmoles) del intermedio crudo siringaldehído alquilado con n-propilo y 379 g (1.512 mmoles) del intermedio crudo siringaldehído alquilado con 1-metilpropilo en 800 g THF, se le añadieron 230 g (3,5 moles) de KOH a temperatura ambiente. Después de calentar la mezcla de reacción agitada a reflujo durante 3,5 horas, el producto de reacción se cristalizó mediante la adición de una mezcla de 1,19 kg de metanol y 0,47 kg de agua, seguido de refrigeración adicional hasta 20°C. El producto cristalino (mezcla de seis productos) se separó por filtración, se lavó con varias porciones de metanol/agua en el filtro y se secó a 50°C. El rendimiento fue de 550 g (rendimiento teórico de 84%) de la mezcla de los seis productos esperados en la proporción esperada.

Preparación de SSMIX-08

20

SSMIX-08 se preparó de acuerdo con el Esquema VII.





Esquema VII

- 5 A una mezcla de 454 g (1,2 moles) de bis-fosfonato de p-xileno, 65,2 g (230 mmoles) del intermedio crudo siringaldehído alquilado con i-propilo, 70,4 g (230 mmoles) del intermedio crudo siringaldehído alquilado con 1-etilpropilo, 85,6 g (230 mmoles) del intermedio crudo siringaldehído alquilado con 2-etilhexilo, 67,1 g (230 mmoles) del intermedio crudo siringaldehído alquilado con n-propilo y 415 g (1.380 mmoles) del intermedio crudo siringaldehído alquilado con 1-metilpropilo en 800 g de THF, se le añadieron 230 g (3,5 moles) de KOH a temperatura ambiente. Después de calentar la mezcla de reacción agitada a reflujo durante 3,5 horas, el producto de reacción se cristalizó mediante la adición de una mezcla de 1,19 kg de metanol y 0,47 kg de agua, seguido de refrigeración adicional hasta 20°C. El producto cristalino (mezcla de seis productos) se separó por filtración, se lavó con varias porciones de metanol/agua en el filtro y se secó a 50°C. El rendimiento es de 510 g (rendimiento teórico de 78%) de la mezcla de los quince productos esperados en la proporción esperada.
- 10
- 15

EJEMPLO 5 : Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-13

Soporte

5 Se desengrasó una lámina de aluminio de 0,3 mm de espesor rociándola con una solución acuosa que contenía 26 g/l de NaOH a 65°C durante 2 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 1,5 segundos. A continuación, la lámina se granuló electroquímicamente durante 10 segundos usando una corriente alterna en una solución acuosa que contenía 15 g/l de HCl, 15 g/l de iones SO_4^{2-} y 5 g/l de iones Al^{3+} a una temperatura de 37°C y una densidad de corriente de aproximadamente 100 A/dm². A continuación se decapó la lámina de aluminio mediante grabado con una solución acuosa que contenía 5,5 g/l de NaOH a 36°C durante 2 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 2 segundos. Seguidamente, la lámina se sometió a oxidación anódica durante 15 segundos en una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 50°C y una densidad de corriente de 17 A/dm², después se lavó con agua desmineralizada durante 11 segundos y se trató posteriormente durante 3 segundos por pulverización de una solución que contenía 2,2 g/l de ácido polivinilfosfónico a 70°C, se enjuagó con agua desmineralizada durante 1 segundo y se secó a 120°C durante 5 segundos.

15 El soporte resultante se caracteriza por presentar una rugosidad superficial Ra de 0,35-0,4 µm, medida con el interferómetro NT1100, y por tener un peso anódico de 3,0 g/m².

15 Capas fotopolimerizables PL-01 a PL-13

20 Las capas fotopolimerizables PL-01 a PL-13 se prepararon recubriendo el soporte anteriormente descrito de las soluciones de las que se muestran las composiciones en la Tabla 4. El espesor en húmedo del recubrimiento fue de 20 µm. Después del secado, se obtuvo un peso seco de recubrimiento de 1,5 g/m².

Tabla 4

Ingredientes	PL-01 (COMP)	PL-02 (COMP)	PL-03 (COMP)	PL-04 (COMP)	PL-05 (COMP)	PL-06 (COMP)	PL-07 (COMP)
Edaplan®	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
MEK	218,74	218,74	218,74	218,74	218,74	218,74	218,74
SS-01	3,66	-	-	-	-	-	-
SS-02	-	3,66	-	-	-	-	-
SS-03	-	-	3,66	-	-	-	-
SS-04	-	-	-	3,66	-	-	-
SS-05	-	-	-	-	3,66	-	-
SSMIX-01	-	-	-	-	-	3,66	-
SSMIX-02	-	-	-	-	-	-	3,66
Dowanol PM®	505,49	505,49	505,49	505,49	505,49	505,49	505,49
FST426R	11,83	11,83	11,83	11,83	11,83	11,83	11,83
Mono Z1620®	126,24	126,24	126,24	126,24	126,24	126,24	126,24
Heliogene blue®	67,46	67,46	67,46	67,46	67,46	67,46	67,46
Hostanox 03®	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
HABI®	5,53	5,53	5,53	5,53	5,53	5,53	5,53
MBT	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
KL7177®	59,53	59,53	59,53	59,53	59,53	59,53	59,53

ES 2 523 673 T3

(Continúa)

Ingredientes	PL-08 (COMP)	PL-09 (COMP)	PL-10 (INV)	PL-11 (INV)	PL-12 (INV)	PL-13 (INV)
Edaplan®	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
MEK	218,74	218,74	218,74	218,74	218,74	218,74
SSMIX-03	3,66	-	-	-	-	-
SSMIX-04	-	3,66	-	-	-	-
SSMIX-05	-	-	3,66	-	-	-
SSMIX-06	-	-	-	3,66	-	-
SSMIX-07	-	-	-	-	3,66	-
SSMIX-08	-	-	-	-	-	3,66
Dowanol PM®	505,49	505,49	505,49	505,49	505,49	505,49
FST426R	11,83	11,83	11,83	11,83	11,83	11,83
Mono Z1620	126,24	126,24	126,24	126,24	126,24	126,24
Heliogene blue®	67,46	67,46	67,46	67,46	67,46	67,46
Hostanox 03®	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
HABI®	5,53	5,53	5,53	5,53	5,53	5,53
MBT	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
KL7177®	59,53	59,53	59,53	59,53	59,53	59,53

Preparación de la capa superior OC-01

5 La capa superior OC-01, también referida como sobrecapa, se aplicó a partir de una solución acuosa. La composición de una solución de 1.000 g de recubrimiento se define en la Tabla 5. El espesor en húmedo del recubrimiento fue de 45 µm. Después de secar a 110°C durante 2 minutos se obtuvo un peso seco de recubrimiento de 1,75 g/m².

Tabla 5

10

Ingredientes OC-01	g
PVA-1	17,04
PVA-2	14,87
PVA-3	7,43
Acticide LA 1206®	0,08
Lupasol P®	0,40
Lutensol A8®	0,42
Agua	960,00

Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-13

15 En la parte superior de las capas fotopolimerizables aplicadas como recubrimiento PL-01 a PL-13, se aplicó la sobrecapa OC-01 anteriormente descrita. Sin embargo, para evaluar mejor la propensión de las diferentes capas fotopolimerizables a la cristalización del sensibilizador, antes de la aplicación de la sobrecapa, las capas fotopolimerizables se 'doparon' con los sensibilizadores o la mezcla de sensibilizadores utilizados/utilizada en las capas fotopolimerizables. Para ello, después de secar las capas fotopolimerizables, la planchas se fijaron sobre una superficie plana, manteniendo dicha superficie a 50°C. Un rodillo de caucho se contaminó sobre su anchura con una
20 pequeña cantidad de sensibilizador o mezcla de sensibilizadores. El rodillo de caucho contaminado se hizo rodar después sobre la capa fotopolimerizable. El polvo superfluo se eliminó frotándolo con un paño de algodón. Después de este tratamiento de 'dopado', la sobrecapa se aplicó sobre la capa fotopolimerizable 'dopada', dando como resultado los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-13.

Evaluación de los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-13

5 Cada precursor de plancha de impresión se cortó en dos partes. Una parte se envejeció a 50°C durante 4 días. En lo sucesivo, esta parte es referida como precursor de plancha de impresión 'envejecido'. La otra parte es referida como la parte 'fresca'. Las partes 'envejecida' y 'fresca' se unieron con cinta de nuevo antes de su exposición, precalentamiento y revelado.

Exposición

10 La exposición se llevó a cabo a 1200 dpi en una filmadora de planchas violeta Advantage DL3850, disponible en Agfa Graphics NV. Los precursores de plancha de impresión 'frescos' y 'envejecidos' se expusieron a una escala de grises UGRA (constante de escala = 0,15). El nivel de exposición elegido equivalió a un paso sólido 1 (o incluso menos) en la reproducción de la escala de grises UGRA en la plancha de impresión después de la exposición, precalentamiento y revelado, lo que significa que el precursor de plancha de impresión fue muy subexpuesto. Este nivel de exposición permitió una mejor evaluación de la tendencia a la cristalización de los precursores.

15 Otra muestra 'fresca' de cada precursor de plancha de impresión se expuso con el fin de determinar su sensibilidad. Esta es la densidad de energía ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$) requerida para obtener una densidad de al menos 97 % de la Dmax (la Dmax es la densidad máxima de sólidos que se puede obtener) después del precalentamiento y del procesamiento en el paso 3 de la reproducción de la escala de grises UGRA en la plancha de impresión.

Precalentamiento

25 Después de la exposición se realizó un tratamiento de precalentamiento en la unidad de precalentamiento de una procesadora VSP-85 (velocidad = 1,2 m/min., temperatura medida en la parte trasera del precursor de plancha de impresión = 110°C). Una procesadora VSP-85 es disponible comercialmente en Agfa Graphics NV.

Revelado

30 Después del precalentamiento, las planchas se revelaron en una procesadora VSP-85 con el revelador PL10, disponible en Agfa Graphics NV, a 24°C y a una velocidad de 1,2 m/min.

Impresión

35 La impresión se realizó en una prensa de impresión Heidelberg GTO52 equipada con un sistema de humectación (mojado) Dahlgren con tinta K+E 800 y Rotaprint Rotamatic al 100% como solución de humectación (mojado).

Evaluación de la cristalización

40 La evaluación del comportamiento de cristalización se realizó sobre las planchas de impresión 'envejecidas', después de una (sub)exposición, un precalentamiento y un revelado. Puesto que la aparición de micro-cristales en la capa fotopolimerizable dio como resultado localmente un descenso del grado de polimerización, una parte de, o incluso la capa fotopolimerizable completa, fue eliminada después del revelado, dando como resultado estrías de menor densidad. La aparición de estas impresiones o estrías se evaluó visualmente y se clasificó, teniendo en cuenta el número de impresiones o estrías, su anchura y su profundidad. Cuando fue eliminada la capa completa, se observó la menor densidad (Dmin). Las muestras se clasificaron de acuerdo con la siguiente escala:

- 50 6 : Sin impresiones visibles
- 5 : Pequeñas impresiones visibles sin zonas de Dmin
- 4 : Pequeñas impresiones visibles casi sin zonas de Dmin
- 3 : Impresiones visibles con zonas de Dmin limitadas
- 2 : Impresiones visibles con zonas de Dmin sobre la anchura completa de las impresiones
- 55 1 : Impresiones visibles con zonas de Dmin grandes y amplias

En la Tabla 6 se muestran los resultados de la evaluación de la tendencia a la cristalización de las planchas de impresión PP-01 a PP-13, junto con algunas propiedades litográficas.

PPP	Sensibilidad plancha "fresca" ($\mu\text{J}/\text{m}^2$)	Nivel de impresiones o estrías de plancha "envejecida"	Ganancia de punto de la plancha @ 40% @ 110 lpi de plancha "fresca"	Calidad litográfica de plancha "fresca"
PPP-1 (COMP)	33	1	10,6	OK
PPP-2 (COMP)	36	1	10,5	OK

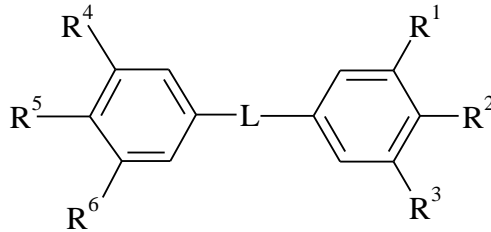
ES 2 523 673 T3

(Continúa)

PPP-3 (COMP)	32	1	11,0	OK
PPP-4 (COMP)	31	1	9,8	OK
PPP-5 (COMP)	30	1	9,8	OK
PPP-6 (COMP)	32	2	9,7	OK
PPP-7 (COMP)	30	1	11,5	OK
PPP-8 (COMP)	34	3	10,8	OK
PPP-9 (COMP)	32	1	9,9	OK
PPP-10 (COMP)	32	6	9,9	OK
PPP-11 (COMP)	31	6	10,1	OK
PPP-12 (COMP)	33	6	10,4	OK
PPP-13 (COMP)	31	6	10,2	OK

REIVINDICACIONES

- 5 1. Precursor de plancha de impresión litográfica que comprende una capa registradora de imagen, en el que dicha capa registradora de imagen es fotopolimerizable cuando se expone a luz con una longitud de onda de entre 300 y 500 nm y contiene una mezcla de sensibilizadores, comprendiendo dicha mezcla al menos dos sensibilizadores diferentes según la Fórmula I,



10

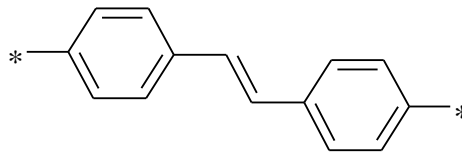
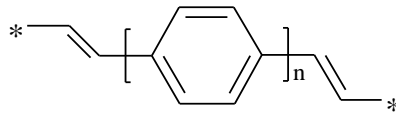
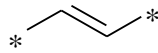
Fórmula I

en la que:

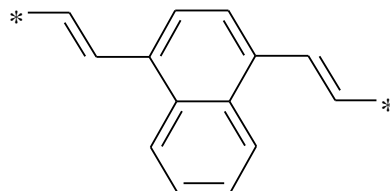
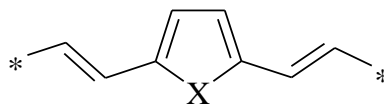
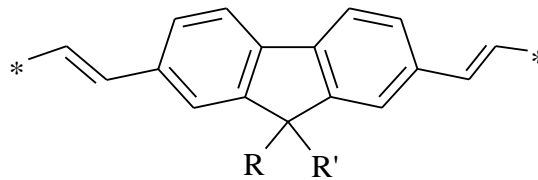
- 15 R^1 a R^6 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi opcionalmente sustituido, un grupo ciano, un átomo de halógeno, un grupo dialquilamino, un grupo alquilarilamino o un grupo diarilamino,

L es un grupo de enlace divalente opcionalmente sustituido seleccionado de la lista que consta de :

20



25



n es un número entero de 0 a 2,

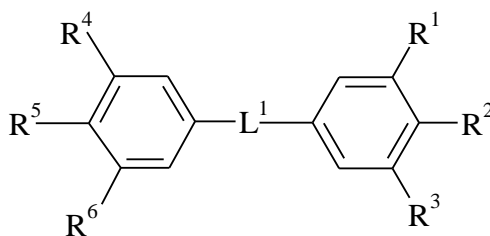
X representa S, O o NR^x,

* representa las posiciones de enlace del grupo de enlace L a los grupos fenilo de Fórmula I,

R, R' y R^x representan un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

caracterizado porque, para al menos un sensibilizador de dicha mezcla, al menos uno de R¹ a R⁶ contiene un átomo de carbono asimétrico y que la cantidad total de sensibilizadores, de los cuales al menos uno de R¹ a R⁶ contiene un átomo de carbono asimétrico, es superior al 60% en peso con respecto al peso total de dicha mezcla.

2. Precursor de plancha de impresión litográfica según la reivindicación 1, en el que dicha mezcla de sensibilizadores comprende al menos tres sensibilizadores diferentes.
3. Precursor de plancha de impresión litográfica según las reivindicaciones 1 y 2, en el que R¹ a R⁶ son grupos alcoxi.
4. Precursor de plancha de impresión litográfica según la reivindicación 3, en el que R¹, R³, R⁴ y R⁶ son grupos metoxi y R⁵ y R² son grupos alcoxi con 3 a 15 átomos de carbono.
5. Precursor de plancha de impresión litográfica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha mezcla comprende al menos dos sensibilizadores, de los cuales al menos uno de R¹ a R⁶ contiene un átomo de carbono asimétrico.
6. Plancha de impresión litográfica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha mezcla de sensibilizadores es una mezcla de sensibilizadores según la Fórmula II,

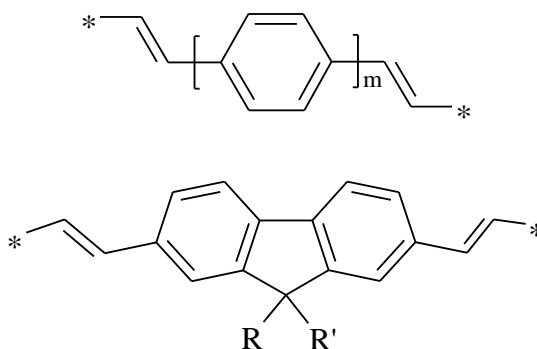


Fórmula II

en la que :

R¹ a R⁶ tienen el mismo significado que en la Fórmula I,

L¹ es un grupo de enlace divalente opcionalmente sustituido seleccionado de la lista que consta de :



en las que

m es 1 ó 2,

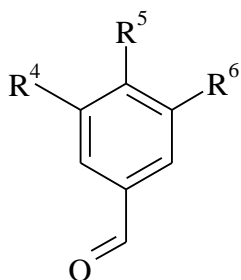
* representa las posiciones de enlace del grupo de enlace L¹ a los grupos fenilo de Fórmula II,

R y R' representan un grupo alquilo opcionalmente sustituido.

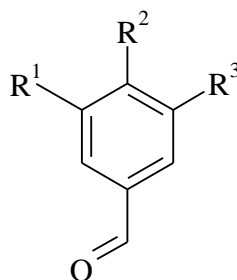
7. Precursor de plancha de impresión litográfica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el recubrimiento fotopolimerizable comprende además un compuesto de hexaarilbisimidazol como iniciador.

8. Precursor de plancha de impresión litográfica según la reivindicación 7, en el que la capa fotopolimerizable comprende además un compuesto de mercaptobenzotiazol como co-iniciador.

5 9. Proceso para preparar la mezcla de sensibilizadores tal y como se ha definido en la reivindicación 6 haciendo reaccionar al menos dos aldehídos diferentes de acuerdo con la Fórmula III y IV,



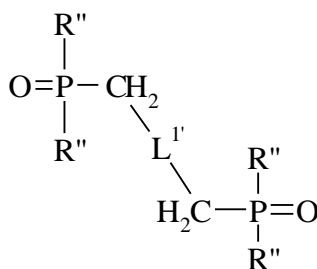
Fórmula III



Fórmula IV

10

con un bis-fosfonato de acuerdo con la Fórmula V



Fórmula V

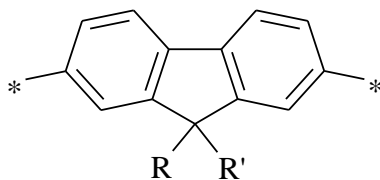
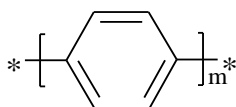
15

en las que

R¹ a R⁶ tienen el mismo significado que en la Fórmula I,

R'' representa un grupo alcoxi o un grupo fenilo,

20 L^{1'} representa un grupo de enlace divalente seleccionado de la lista que consta de :



25

en las que

m es 1 ó 2,

* representa las posiciones de enlace del grupo de enlace L^{1'},

R y R' representan un grupo alquilo opcionalmente sustituido.

30

10. Método para fabricar una plancha de impresión que comprende los pasos de :

- proporcionar un precursor de plancha de impresión litográfica tal y como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,

35 - exponer a modo de imagen dicho precursor mediante un láser con una longitud de onda de entre 300 nm y 500 nm,

- opcionalmente, precalentar dicho precursor expuesto,

- revelar dicho precursor.

11. Método según la reivindicación 10, en el que dicha luz tiene una densidad de energía, medida en la superficie de la plancha, de $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ o menos.
- 5 12. Método según las reivindicaciones 10 y 11, en el que el revelado se lleva a cabo en una solución de goma.