

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 799 798**

51 Int. Cl.:

**G03F 7/075** (2006.01)

**G03F 7/085** (2006.01)

**G03F 7/11** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.11.2008 PCT/EP2008/065506**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2009 WO09063024**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2008 E 08850241 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 2212746**

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

30 Prioridad:

**16.11.2007 EP 07120845**

**19.11.2007 US 988923 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.12.2020**

73 Titular/es:

**AGFA NV (100.0%)**

**Septestraat 27**

**2640 Mortsel, BE**

72 Inventor/es:

**WILLIAMSON, ALEXANDER;**

**GEUKENS, CHRISTEL;**

**VAN AERT, HUBERTUS y**

**HEYLEN, KRISTOF**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

ES 2 799 798 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

Procedimiento de fabricación de una plancha de impresión litográfica

5 **Campo de la invención**

La presente invención hace referencia a un procedimiento para la fabricación de una plancha de impresión litográfica, en el que un precursor de plancha de impresión negativo fotopolimérico se expone a modo de imagen y se revela con una solución de engomado o en la prensa con una solución de mojado y tinta. La presente invención también hace referencia a un precursor de plancha de impresión litográfica y a un procedimiento para la fabricación del precursor.

**Antecedentes de la invención**

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

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

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

55 Típicamente, una plancha fotopolimérica se procesa en un revelador alcalino que tiene un pH > 10. Actualmente, la mayoría de las planchas litográficas comercialmente disponibles requieren un proceso adicional de engomado después de que se revelen las planchas expuestas y antes de que se coloquen en la prensa, para proteger la plancha de la contaminación, por ejemplo, por oxidación, huellas dactilares, grasas, aceite o polvo fino, o de daños, por ejemplo, por arañazos durante la manipulación de la plancha. Dicha etapa de engomado adicional no resulta conveniente para el usuario final, porque es una etapa que consume tiempo y requiere una estación de engomado adicional.

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

65 En el documento EP 1 342 568 se divulga un procedimiento para fabricar una plancha de impresión litográfica

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

5 En los documentos US 6 027 857, US 6 171 735, US 6 420 089, US 6 071 675, US 6 245 481, US 6 387 595, US 6 482 571, US 6 576 401, WO 93/05446, WO 03/087939, US 2003/16577, US 2004/13968 y US 2006/0046196 se divulga un procedimiento para fabricar una plancha de impresión litográfica en el que una plancha de fotopolímero, después de su exposición a modo de imagen, se coloca en una prensa y se procesa en la prensa mediante la aplicación de tinta y de solución de mojado para eliminar las áreas no expuestas del soporte. También se puede añadir un compuesto promotor de la adhesión al precursor de plancha de impresión para mejorar la durabilidad de la plancha en el proceso de impresión. Típicamente, estos compuestos comprenden un enlace etilénicamente insaturado y un grupo funcional capaz de adsorberse a la superficie del soporte. El compuesto puede estar presente en la capa fotopolimerizable o en una capa intermedia entre el soporte y la capa fotopolimerizable tal y como se divulga en los documentos EP 851 299, EP 1 091 251, US 2004/214105, EP 1 491 356, US 2005/39620, EP 1 495 866, EP 1 500 498, EP 1 520 694 y EP 1 557 262.

20 En el documento EP 1 669 194 se divulga un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende sobre un soporte de aluminio poroso una capa que contiene un polímero soluble en agua que contiene un sustituyente hidrófilo capaz de adsorberse a una superficie del soporte de aluminio poroso y un ácido sulfónico, y una capa registradora de imagen.

25 En el documento WO 2007/57409 se divulga un procedimiento para fabricar una plancha de impresión litográfica en el que sobre un soporte se aplica un recubrimiento que comprende una capa fotopolimerizable y opcionalmente una capa intermedia. La capa fotopolimerizable o la capa intermedia comprende un compuesto promotor de la adhesión.

30 En el documento WO 2005/111727 se divulga un procedimiento para fabricar una plancha de impresión litográfica en el que el precursor expuesto a modo de imagen que comprende un compuesto promotor de la adhesión y un aglutinante polimérico en una cantidad de al menos el 10% en peso se revela con una solución de engomado.

35 Un problema asociado a estos precursores de plancha de impresión litográfica, que comprenden un compuesto promotor de la adhesión, es una limpieza insuficiente de las áreas no expuestas, incluso tras la impresión de un gran número de hojas, especialmente cuando la plancha se procesa en condiciones no agresivas, tal como un procesamiento sin la presencia de una solución fuertemente alcalina ( $\text{pH} \geq 12$ ). Ejemplos de un procesamiento en condiciones no agresivas son un procesamiento fuera de prensa con una solución de goma o un procesamiento en prensa con una solución de mojado y una tinta. Estos procedimientos de procesamiento son ecológicos y muy deseados por el cliente como "procedimientos de procesamiento sin productos químicos".

**Resumen de la invención**

40 Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para fabricar una plancha de impresión litográfica que presenta una alta resolución, una excelente limpieza y una gran tirada, mediante un precursor de plancha de fotopolímero, que se procesa fuera de la prensa con una solución de goma o en la prensa aplicando una solución de mojado y tinta durante la impresión. Este objeto se consigue mediante el procedimiento tal y como se define en la reivindicación 1, que tiene la característica específica de que (1) un compuesto promotor de la adhesión que es un compuesto no polimérico que contiene un grupo que comprende un enlace etilénicamente insaturado y un grupo capaz de interactuar con el soporte seleccionado entre un grupo fosfato, un grupo fosfonato y un grupo trialcoxisilano, y (2) un segundo polímero que comprende al menos el 1% mol de una primera unidad monomérica que comprende un grupo capaz de interactuar con el soporte, como un grupo fosfato, un grupo fosfonato, un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido sulfónico, un grupo fenólico, un grupo trialcoxisilano, un grupo amonio o un grupo fosfonio y al menos el 30% mol de una segunda unidad monomérica que comprende un grupo hidrófilo están presentes conjuntamente en esta capa que es contigua al soporte y en el que la cantidad de dicho compuesto promotor de la adhesión es superior a la cantidad de dicho segundo polímero. En lo sucesivo, esta capa se denomina también "capa contigua", este compuesto promotor de la adhesión se denomina también "compuesto PA" o "CPA" y este segundo polímero se denomina también "polímero hidrófilo". Los inventores descubrieron por accidente que, cuando la capa contigua es la capa fotopolimerizable, la cantidad de este polímero presente en la capa fotopolimerizable ha de ser de al menos un 0,01% en peso e inferior a un 5% en peso. Si se utilizan cantidades más elevadas de este polímero, la capa contigua muestra una mala resistencia en prensa de las zonas con imagen. Los inventores también descubrieron que, cuando este polímero no está presente en la capa contigua, la limpieza es insuficiente, y que esta limpieza insuficiente se traduce en una formación de velo durante la impresión. Una limpieza insuficiente significa que las áreas no expuestas no se eliminan completamente del soporte o que los compuestos que quedan tras el procesamiento sobre el soporte en las áreas no expuestas son demasiado hidrófobos y que, como consecuencia, la propiedad hidrófila de la superficie del soporte se reduce. Además, una limpieza insuficiente puede tener como resultado una formación de velo en la prensa, es decir, una indeseada mayor tendencia de aceptación de tinta en las zonas sin imagen de las impresiones. Es necesario que el compuesto promotor de la adhesión esté presente en la capa contigua para mejorar la resolución de la imagen formada sobre la plancha.

La presente invención también hace referencia a un precursor de plancha de impresión litográfica, tal y como se reivindica en la reivindicación 8, y a un procedimiento para fabricarlo, tal y como se reivindica en la reivindicación 13.

- 5 Es también importante que el precursor presente una estabilidad mejorada durante su vida en almacenamiento, es decir, una limpieza excelente y ninguna formación de velo cuando el precursor se haya almacenado en condiciones críticas de alta temperatura y de humedad relativa elevada antes de la exposición a modo de imagen y del procesamiento. En el caso de los precursores específicos en los que la capa contigua es una capa fotopolimerizable, se vio que, cuando a la capa fotopolimerizable se le añade además un ácido con un valor de pKa de menos de 4, se  
 10 obtiene una limpieza excelente y no se observa ninguna formación de velo en el procedimiento de fabricación de una plancha de impresión litográfica que se ha definido anteriormente. Además, también se vio que este ácido se añade preferiblemente a la solución de recubrimiento durante la preparación del precursor y antes de la adición del segundo polímero a la solución de recubrimiento.
- 15 Otras realizaciones específicas de la invención se definen en las otras reivindicaciones.

### Descripción detallada de la invención

20 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de:

- a) proporcionar un precursor de una plancha de impresión litográfica que comprende un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto de una capa hidrófila, y un recubrimiento aplicado sobre dicho soporte, comprendiendo dicho recubrimiento (i) una capa fotopolimerizable contigua que tiene una composición  
 25 fotopolimerizable, o (ii) una capa intermedia contigua y una capa fotopolimerizable aplicada sobre dicha capa intermedia y que tiene una composición fotopolimerizable, en el que dicha composición fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable, un iniciador de polimerización y un primer polímero,
- b) exponer a modo de imagen dicho recubrimiento,
- c) opcionalmente calentar el precursor,
- 30 d) revelar el precursor tratando el recubrimiento del precursor con una solución de engomado o colocando el precursor expuesto sobre un cilindro portaplancha de una prensa de impresión litográfica y haciendo girar el cilindro portaplancha mientras se suministra/n solución de mojado y/o tinta al recubrimiento, en el que la capa fotopolimerizable contigua o la capa intermedia contigua comprende además (1) un compuesto promotor de la adhesión que es un compuesto no polimérico que contiene un grupo que comprende un enlace etilénicamente  
 35 insaturado y un grupo seleccionado de un grupo fosfato, un grupo fosfonato y un grupo trialcóxidosilano, y (2) un segundo polímero que comprende al menos el 1% mol de una primera unidad monomérica que tiene un grupo fosfato, un grupo fosfonato, un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido sulfónico, un grupo fenólico, un grupo trialcóxidosilano, un grupo amonio o un grupo fosfonio y al menos el 30% mol de una segunda unidad monomérica que tiene un grupo hidrófilo, en el que la cantidad de dicho compuesto promotor de la adhesión es superior a la cantidad  
 40 del segundo polímero, con la condición de que, si la capa contigua es la capa fotopolimerizable, la cantidad de dicho segundo polímero en la capa fotopolimerizable sea de al menos el 0,01% en peso y menos del 5% en peso.

En otra realización de la presente invención, dicha capa fotopolimerizable, si la capa contigua es la capa fotopolimerizable, comprende además un ácido que tiene un valor de pKa de menos de 4.  
 45

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el ácido tiene un valor de pKa de menos de 2,5, más preferiblemente menos de 1, lo más preferiblemente menos de -0,5. Tales ácidos son preferiblemente ácidos inorgánicos o ácidos sulfónicos orgánicos.

50 Para un ácido que tiene más de una función ácida, tal como un ácido sulfúrico y un ácido fosfórico, el valor de pKa en la presente invención se define por el valor de pKa de la primera disociación y se indica por pKa1.

Ejemplos de tales ácidos inorgánicos son preferiblemente el ácido clorhídrico (pKa = -7), el ácido bromhídrico (pKa = -9), el ácido yodhídrico (pKa = -10), el ácido perclórico (pKa = -10), el ácido sulfúrico (pKa1 = -7), el ácido sulfuroso,  
 55 el ácido nítrico (pKa = -1,4), el ácido fosfórico (pKa1 = 2,2), el ácido difosfórico (pKa1 = 0,85), el ácido hipofosfórico (pKa1 = 2,2) y el ácido trifosfórico (pKa1 = 0), más preferiblemente el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido difosfórico, el ácido hipofosfórico y el ácido nítrico.

El ácido sulfónico orgánico es preferiblemente un ácido aril- o heteroarilsulfónico opcionalmente sustituido en el que el grupo arilo es preferiblemente un grupo fenilo o un grupo naftilo. Ejemplos de tales ácidos sulfónicos orgánicos son el ácido para-toluensulfónico (pKa = -6,5), el ácido bencensulfónico, el ácido naftalinsulfónico y el ácido 5-sulfosalicílico, más preferiblemente el ácido para-toluensulfónico, el ácido 5-sulfosalicílico y el ácido bencensulfónico.  
 60

De acuerdo con una realización más preferida de la presente invención, el ácido se selecciona de la lista que consta de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido  
 65

nítrico, ácido fosfórico, ácido difosfórico, ácido hipofosfórico, ácido para-toluensulfónico, ácido 5-sulfosalicílico y ácido bencensulfónico.

5 De acuerdo con otra realización de la presente invención, se proporciona un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende:

- un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto de una capa hidrófila, y  
 - un recubrimiento aplicado sobre dicho soporte, comprendiendo dicho recubrimiento (i) una capa fotopolimerizable contigua que tiene una composición fotopolimerizable, o (ii) una capa intermedia contigua y una capa fotopolimerizable aplicada sobre dicha capa intermedia y que tiene una composición fotopolimerizable, en el que dicha composición fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable, un iniciador de polimerización y un primer polímero, en el que la capa fotopolimerizable contigua o la capa intermedia contigua comprende además (1) un compuesto promotor de la adhesión que es un compuesto no polimérico que contiene un grupo que comprende un enlace etilénicamente insaturado y un grupo seleccionado de un grupo fosfato, un grupo fosfonato y un grupo trialcóxisilano, y (2) un segundo polímero que comprende al menos el 1% mol de una primera unidad monomérica que tiene un grupo fosfato, un grupo fosfonato, un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido sulfónico, un grupo fenólico, un grupo trialcóxisilano, un grupo amonio o un grupo fosfonio y al menos el 30% mol de una segunda unidad monomérica que tiene un grupo hidrófilo, en el que la cantidad de dicho compuesto promotor de la adhesión es superior a la cantidad del segundo polímero, con la condición de que, si la capa contigua es la capa fotopolimerizable, la cantidad de dicho segundo polímero en la capa fotopolimerizable sea de al menos el 0,01% en peso y menos del 5% en peso, y en el que la capa de recubrimiento fotopolimerizable se puede eliminar aplicando una solución de goma y opcionalmente cepillando el precursor o colocando el precursor sobre un cilindro portaplancha de una prensa de impresión litográfica y haciendo girar el cilindro portaplancha mientras se suministra/n solución de mojado y/o tinta a la capa de recubrimiento.

25 De acuerdo con otra realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para fabricar un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende las etapas:

1) proporcionar un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto de una capa hidrófila,  
 2) preparar una solución de recubrimiento fotopolimerizable añadiendo ingredientes de recubrimiento fotopolimerizables a un disolvente o una mezcla de disolventes y mezclando los ingredientes añadidos, comprendiendo dichos ingredientes  
 - un compuesto polimerizable,  
 - un iniciador de polimerización,  
 - un primer polímero,  
 - un compuesto promotor de la adhesión como definido anteriormente,  
 - un segundo polímero como definido anteriormente, y  
 - un ácido que tiene un valor de pKa de menos de 4,  
 3) formar una capa de recubrimiento fotopolimerizable recubriendo la superficie hidrófila o la capa hidrófila del soporte con dicha solución de recubrimiento,  
 en el que la cantidad del compuesto promotor de la adhesión es superior a la cantidad del segundo polímero, en el que la cantidad del segundo polímero en la capa fotopolimerizable es de al menos el 0,01% en peso y menos del 5% en peso, en el que la capa de recubrimiento fotopolimerizable se puede eliminar aplicando una solución de goma y opcionalmente cepillando el precursor o colocando el precursor sobre un cilindro portaplancha de una prensa de impresión litográfica y haciendo girar el cilindro portaplancha mientras se suministra/n solución de mojado y/o tinta a la capa de recubrimiento, y en el que, durante la preparación de la solución de recubrimiento en el paso 2), dicho ácido se añade y se mezcla antes de que se añada y se mezcle el segundo polímero.

El disolvente o la mezcla de disolventes en el/la que se solubilizan o se dispersan los ingredientes comprende al menos un disolvente orgánico, opcionalmente en combinación con agua. El disolvente orgánico puede seleccionarse entre un éster de ácido carboxílico como acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, acetato de amilo, acetato de bencilo, acetato de éter monobutílico de etilenglicol, lactato de butilo y levulinato de butilo, una cetona como acetona, butanona, etilbutilcetona, metilisobutilcetona y ciclohexanona, un alcohol o un éter como metanol, etanol, propanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, tetrahidrofurano, dioxano, metoxietanol, metoxipropanol, éter monometílico de propilenglicol (como Dowanol PM), éter monobutílico de etilenglicol, éter bencílico de etilenglicol, éter monofenílico de etilenglicol, alcohol bencílico, metilfenilcarbinol, alcohol n-amílico y alcohol metilamílico, un hidrocarburo aromática sustituido con alquilo como xileno, y un hidrocarburo halogenado como dicloruro de metileno y monoclorobenceno. Estos disolventes orgánicos pueden utilizarse solos o combinados y opcionalmente todos estos disolventes orgánicos o mezclas de disolventes orgánicos pueden también utilizarse en combinación con agua.

En una realización preferida de este procedimiento para fabricar un precursor de plancha de impresión litográfica, se filtra la solución de recubrimiento como preparado en el paso 2). En una realización más preferida, la solución de recubrimiento se filtra haciendo pasar la solución a través de un filtro con un tamaño de poro de menos de 10 µm. Los inventores de la presente invención han descubierto que la calidad del recubrimiento de la capa fotopolimerizable puede mejorarse filtrando la solución de recubrimiento antes de aplicar la capa. De acuerdo con la

presente invención, los precursores de plancha de impresión preparados por este procedimiento son adecuados para fabricar una plancha de impresión litográfica a partir de este precursor por el procedimiento como definido anteriormente. Estas planchas de impresión se caracterizan por tener una limpieza mejorada y la ausencia de formación de velo durante la impresión.

5 En la presente invención, el precursor de plancha de impresión se expone a modo de imagen por medio de una filmadora de planchas, es decir, un aparato de exposición láser adecuado para exponer a modo de imagen un precursor. El precursor usado en el procedimiento de la presente invención es un precursor negativo. En este caso, el recubrimiento se endurece en las áreas expuestas. Aquí, "se endurece" significa que el recubrimiento se polimeriza y/o se reticula y así se vuelve insoluble o no dispersable para la solución de goma o la solución de mojado y la tinta durante el procesamiento.

10 Después de la formación de la imagen, el precursor de plancha se calienta opcionalmente, en lo sucesivo también denominado "precalentamiento", para mejorar o para acelerar la reacción de polimerización y/o de reticulación. Esta etapa de precalentamiento se realiza preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 80°C a 150°C y preferiblemente durante un tiempo de residencia de aproximadamente 5 segundos a 1 minuto y preferiblemente en una unidad de precalentamiento equipada con elementos de calentamiento tales como lámparas IR, lámparas UV, aire caliente, rodillos calentados, etc. En una realización preferida de la presente invención, el precursor no se calienta después de la etapa de formación de imagen b) y antes de la etapa de procesamiento d).

20 Después de la etapa de formación de imagen y de la etapa de precalentamiento opcional, pero preferiblemente sin que haya una etapa de precalentamiento, el precursor de plancha se procesa en unas condiciones de procesamiento suaves, es decir, utilizando como solución reveladora una solución que tiene un pH preferiblemente de 9 como máximo, más preferiblemente de 8 como máximo y lo más preferiblemente de 7 como máximo, y que tiene un pH preferiblemente de al menos 3, más preferiblemente de al menos 4 y lo más preferiblemente de al menos 5. Tales condiciones de procesamiento suaves se dan preferiblemente procesando fuera de prensa con una solución de goma o procesando en prensa con una solución de mojado y una tinta.

30 Cuando se procesa con una solución de goma, lo cual se denomina también en lo sucesivo "procesamiento con goma", las áreas no expuestas del recubrimiento se eliminan del soporte hasta tal punto que no se produce formación de velo alguna durante el proceso de impresión, y la superficie hidrófila del soporte en las áreas no expuestas queda protegida por la adsorción de agente de engomado. Este procesamiento con goma tiene la ventaja adicional de que, debido al agente de engomado restante en la plancha en las áreas no expuestas, no se requiere una etapa adicional de engomado para proteger la superficie del soporte en las áreas no impresoras. Como resultado, la imagen litográfica no se verá afectada por las condiciones ambientales o por contaminaciones del ambiente de funcionamiento.

35 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el precursor expuesto se procesa en la etapa d) procesando y engomando el precursor de la etapa b) o c) aplicando una solución de goma y cepillando opcionalmente el precursor, eliminando así al menos una parte del recubrimiento en las áreas no expuestas y engomando la plancha en una única etapa.

45 Si se procesa en prensa, el precursor se procesa en la prensa, es decir, el precursor se monta sobre el cilindro portaplancha de una prensa de impresión litográfica y el cilindro portaplancha se hace girar mientras se suministra/n líquido humectante y/o tinta al recubrimiento del precursor. Este proceso de procesamiento en prensa presenta la ventaja adicional de que un paso de revelado aparte y un paso de engomado adicional se sustituyen al darse comienzo al proceso de impresión e imprimirse unas pocas hojas.

50 De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, el precursor expuesto se procesa en la etapa d) colocando el precursor expuesto sobre un cilindro portaplancha de una prensa de impresión litográfica y haciendo girar el cilindro portaplancha mientras se suministra/n solución de mojado y/o tinta al recubrimiento, eliminando así las áreas no expuestas del recubrimiento.

55 El procedimiento de la presente invención tiene la ventaja de que se mejora la limpieza y que no se observa ninguna formación de velo sobre las hojas impresas.

60 El procedimiento de la presente invención tiene la ventaja adicional de que se obtiene una elevada tirada, lo que significa que se obtienen 10000 o incluso 50000 hojas impresas de alta calidad, es decir imágenes de alta resolución sin formación de velo.

El soporte

65 Un soporte litográfico particularmente preferido es un soporte de aluminio granulado electroquímicamente y anodizado. El granulado y el anodizado de soportes de aluminio son técnicas bien conocidas. El ácido usado para el granulado puede ser, por ejemplo, ácido nítrico o ácido sulfúrico. Preferiblemente, el ácido usado para el granulado

comprende cloruro de hidrógeno. También pueden usarse mezclas, por ejemplo, de cloruro de hidrógeno y ácido acético. Se conoce bien la relación entre los parámetros de granulado electroquímico y anodizado tales como la tensión del electrodo, la naturaleza y la concentración del electrolito ácido o el consumo de energía por un lado y la calidad litográfica obtenida en términos de Ra y peso anódico ( $\text{g/m}^2$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formado sobre la superficie de aluminio) por otro lado. Pueden encontrarse más detalles sobre la relación entre los diversos parámetros de producción y Ra o peso anódico, por ejemplo, en el artículo "*Management of Change in the Aluminium Printing Industry*" por F. R. Mayers, publicado en la revista ATB Metallurgie, volumen 42 n° 1-2 (2002), pág. 69.

En el documento EP-A 1 826 021 se divulga un procedimiento 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  $2,0 \mu\text{m}$ , más preferiblemente inferior a  $1,8 \mu\text{m}$  y lo más preferiblemente inferior a  $1,5 \mu\text{m}$ . La desviación estándar de la "profundidad de picadura media" es preferiblemente inferior a  $0,70 \mu\text{m}$ , más preferiblemente inferior a  $0,50 \mu\text{m}$  y aún más preferiblemente inferior a  $0,35 \mu\text{m}$ .

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. Como alternativa, puede aplicarse un tratamiento con fosfato que implica tratar la superficie de óxido de aluminio con una solución de fosfato que puede contener adicionalmente un fluoruro inorgánico. Además, la superficie de óxido de aluminio puede enjuagarse con una solución de ácido cítrico o de citrato. Este tratamiento puede realizarse a temperatura ambiente o puede realizarse a una temperatura ligeramente elevada de aproximadamente  $30$  a  $50^\circ\text{C}$ . 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.

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

En una realización preferida de la presente invención, el soporte de aluminio granulado y anodizado no se somete a un denominado tratamiento post-anódico como definido anteriormente.

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

El soporte también puede ser un soporte metálico como un soporte de aluminio o acero inoxidable. El metal también puede ser laminado a una capa plástica, por ejemplo una película de poliéster. También pueden utilizarse otros soportes para el precursor de plancha, tales como aleaciones metálicas amorfas (vidrios metálicos). Pueden utilizarse tales aleaciones metálicas amorfas individualmente o en combinación con otros metales no amorfos como aluminio. Ejemplos de aleaciones metálicas amorfas se describen en los documentos US 5 288 344, US 5 368 659, US 5 618 359, US 5 735 975, US 5 250 124, US 5 032 196, US 6 325 868 y US 6 818 078, las divulgaciones de las cuales son incorporadas como referencias. Las siguientes referencias describen la ciencia de metales amorfos de manera mucho más detallada y son incorporadas como referencias: "Introduction to the Theory of Amorphous Metals", N.P. Kovalenko et al.(2001), Atomic Ordering in Liquid y Amorphous Metals, S.I. Popel, et al, Physics of Amorphous Metals, N.P. Kovalenko et al (2001). Las superficies metálicas pueden ser granuladas y anodizadas como definido anteriormente.

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

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

El recubrimiento

El recubrimiento comprende una capa contigua al soporte que contiene (1) un compuesto promotor de la adhesión

que es un compuesto no polimérico que contiene un grupo que comprende un enlace etilénicamente insaturado y un grupo capaz de interactuar con el soporte y seleccionado de un grupo fosfato, un grupo fosfonato y un grupo trialcoxisilano, y (2) un segundo polímero que comprende al menos el 1% mol de una primera unidad monomérica que tiene un grupo capaz de interactuar con el soporte, como un grupo fosfato, un grupo fosfonato, un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido sulfónico, un grupo fenólico, un grupo trialcoxisilano, un grupo amonio o un grupo fosfonio y al menos el 30% mol de una segunda unidad monomérica que tiene un grupo hidrófilo, estando ambos componentes presentes conjuntamente en esta capa. Dicha capa contigua es (a) una capa fotopolimerizable que tiene una composición fotopolimerizable o (b) una capa intermedia y una capa fotopolimerizable aplicada sobre dicha capa intermedia y que tiene una composición fotopolimerizable.

El compuesto promotor de la adhesión

El compuesto promotor de la adhesión es un compuesto no polimérico que contiene un grupo que comprende un enlace etilénicamente insaturado y un grupo capaz de interactuar con el soporte y seleccionado de un grupo fosfato, un grupo fosfonato y un grupo trialcoxisilano. Este compuesto promotor de la adhesión no es un compuesto polimérico, es decir que, cuando este grupo funcional capaz de interactuar con el soporte es parte de una unidad monomérica recurrente, no más de 4 de estas unidades monoméricas están presentes en el compuesto. En una realización preferida, el compuesto comprende no más de 3 de estas unidades monoméricas, más preferiblemente no más de 2 de estas unidades monoméricas, lo más preferiblemente el compuesto comprende sólo una de dicha unidad monomérica.

Por "interaccionar" se entiende cada tipo de reacción física y/o química o proceso físico y/o químico mediante el (la) cual entre el grupo funcional y el soporte se forma un enlace que puede ser un enlace covalente, un enlace iónico, un enlace complejo, un enlace de coordinación o un enlace de tipo puente de hidrógeno y que puede formarse mediante un proceso de adsorción, una reacción química, una reacción ácido-base, una reacción de formación de complejos o una reacción de un grupo quelante o un ligando.

Ejemplos de compuestos promotores de la adhesión según la presente invención se divulgan en el documento EP-A 1 851 299 de la línea 22 en la página 3 a la línea 1 en la página 4, el documento EP-A 1 500 498 del párrafo [0023] en la página 7 al párrafo [0052] en la página 20, el documento EP-A 1 495 866 del párrafo [0030] en la página 5 al párrafo [0049] en la página 11, el documento EP-A 1 091 251 del párrafo [0014] en la página 3 al párrafo [0018] en la página 20 y el documento EP-A 1 520 694 del párrafo [0023] en la página 6 al párrafo [0060] en la página 19.

Algunos compuestos promotores de la adhesión preferidos son aquellos compuestos que comprenden un grupo fosfato o fosfonato como grupo funcional capaz de adsorberse sobre el soporte de aluminio granulado y anodizado, opcionalmente sometido a un tratamiento post-anódico, y que comprenden un grupo reactivo con un enlace doble etilénico polimerizable por adición. Tales compuestos se seleccionan preferiblemente entre 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.

En otra realización preferida, dicho grupo funcional es capaz de interactuar con un soporte de aluminio granulado y anodizado que opcionalmente se ha sometido a un tratamiento post-anódico, pero que, preferiblemente, no se ha sometido a un tratamiento post-anódico.

Grupos muy preferidos que contienen enlaces etilénicamente insaturados son grupos de (met)acrilato.

Compuestos promotores de la adhesión muy preferidos se seleccionan entre al menos uno de los siguientes compuestos: fosfato de (oligo)etilenoxi(met)acrilato, como Sipomer PAM100, fosfato de metacrilato de etilenglicol, fosfonato de alquil(met)acrilato, fosfonato de (oligo)etilenoxi(met)acrilato, alquil(met)acrilato de trialcoxisilano y sales de los mismos, siendo opcionalmente sustituido cada uno de estos monómeros.

El segundo polímero

El segundo polímero, en lo sucesivo también denominado "polímero hidrófilo", es un polímero que comprende al menos el 1% mol de una primera unidad que tiene un grupo capaz de interactuar con el soporte, como un grupo fosfato, un grupo fosfonato, un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido sulfónico, un grupo fenólico, un grupo trialcoxisilano, un grupo amonio o un grupo fosfonio y al menos el 30% mol de una segunda unidad monomérica que tiene un grupo hidrófilo. Estos grupos fosfato, fosfonato, ácido carboxílico, ácido sulfónico, fenólico, trialcoxisilano, amonio o fosfonio de dicha primera unidad monomérica son grupos funcionales que, preferiblemente, son capaces de interactuar con el soporte, más preferiblemente capaces de interactuar con un soporte de aluminio granulado y anodizado, opcionalmente sometido a un tratamiento post-anódico, pero que, preferiblemente, no se ha sometido a un tratamiento post-anódico. Por "interaccionar" se entiende cada tipo de reacción física y/o química o proceso físico y/o químico mediante el (la) cual entre el grupo funcional y el soporte se forma un enlace que puede ser un enlace covalente, un enlace iónico, un enlace complejo, un enlace de coordinación o un enlace de tipo puente de hidrógeno y que puede formarse mediante un proceso de adsorción, una reacción química, una reacción ácido-base, una reacción de formación de complejos o una reacción de un grupo quelante o un ligando.

5 Grupos funcionales preferidos de la primera unidad monomérica son un grupo fosfato, un grupo fosfonato, un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido sulfónico, un grupo fenólico o un grupo trialcoxisilano, más preferiblemente un grupo fosfato, un grupo fosfonato, un grupo ácido carboxílico o un grupo ácido sulfónico, lo más preferiblemente un grupo fosfato o un grupo ácido carboxílico.

10 Primeras unidades monoméricas preferidas se seleccionan de al menos uno de los siguientes monómeros: vinilfosfónico ácido, (met)acrilato de sulfoetilo, (met)acrilato de sulfopropilo, (met)acrilato de sulfobutilo, ácido (met)acrilamido-2-propanosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido vinilbenzoico, ácido vinilfenilacético, vinilfenol, 4-hidroxiestireno, ácido 4-vinilbencilofosfónico, fosfato de (oligo)etilenoxi(met)acrilato, fosfato de alquil(met)acrilato, fosfonato de (oligo)etilenoxi(met)acrilato, alquil(met)acrilato de trialcoxisilano, aminoetil(met)acrilato cuaternizado, aminopropil(met)acrilamida cuaternizada y vinilpiridina cuaternizada, y sales de los mismos, siendo cada uno de estos monómeros opcionalmente sustituido. Unidades monoméricas más preferidas capaces de interactuar con el soporte son el ácido vinilfosfónico, el (met)acrilato de sulfoetilo, el ácido estirenosulfónico, el fosfato de (oligo)etilenoxi(met)acrilato, el fosfonato de (oligo)etilenoxi(met)acrilato y el alquil(met)acrilato de trialcoxisilano, y sales de los mismos, siendo cada uno de estos monómeros opcionalmente sustituido. Las unidades monoméricas lo más preferidas capaces de interactuar con el soporte son el ácido vinilfosfónico, el ácido (met)acrílico, el fosfato de (oligo)etilenoxi(met)acrilato, el fosfonato de (oligo)etilenoxi(met)acrilato y el alquil(met)acrilato de trialcoxisilano, y sales de los mismos, siendo cada uno de estos monómeros opcionalmente sustituido.

15 El grupo hidrófilo de la segunda unidad monomérica comprende preferiblemente al menos uno de los grupos seleccionados de la lista que consta de un grupo carboxílico, un grupo sulfónico, un grupo de alcohol, un grupo fenólico, un grupo hidroxialquilo, un grupo etilenoxi, un grupo propilenoxi, un grupo amida, un grupo sulfonamida, un grupo pirrolidona, un grupo amonio y un grupo fosfonio.

20 Segundas unidades monoméricas preferidas se seleccionan entre al menos uno de los siguientes monómeros: ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido vinilbenzoico, ácido vinilfenilacético, (met)acrilato de sulfoetilo, (met)acrilato de sulfopropilo, (met)acrilato de sulfobutilo, ácido (met)acrolamido-2-propanosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, vinilfenol, 4-hidroxiestireno, óxido de etileno, óxido de propileno, éter metilvinílico, alcohol vinílico, acetato de vinilo hidrolizado, anhídrido maleico o maleimida injertada con un grupo óxido de poli(etileno) que tiene al menos 2 grupos óxido de etileno, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, (met)acrilamida, N-metilol(met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, (met)acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, (met)acrilato de hidroxietilo, aminoetil(met)acrilato cuaternizado, aminopropil(met)acrilamida cuaternizado y vinilpiridina cuaternizada, y sales de los mismos, siendo cada uno de estos monómeros opcionalmente sustituido. Segundas unidades monoméricas más preferidas son el (met)acrilato de sulfoetilo, el ácido estirenosulfónico, el alcohol vinílico, el ácido (met)acrílico, el ácido maleico, el ácido crotónico, el ácido itacónico, la (met)acrilamida, la N-metilol(met)acrilamida, la N-vinilpirrolidona y el óxido de etileno, y sales de los mismos, siendo cada uno de estos monómeros opcionalmente sustituido. Segundas unidades monoméricas lo más preferidas son el ácido (met)acrílico, el ácido maleico, el ácido crotónico, el ácido itacónico, el alcohol vinílico y el óxido de etileno, y sales de los mismos, siendo cada uno de estos monómeros opcionalmente sustituido.

25 Según la presente invención, dicho segundo polímero comprende dicha primera unidad monomérica en una cantidad de al menos el 1% mol, preferiblemente en una cantidad entre el 1% mol y el 70% mol, más preferiblemente entre el 5% mol y el 70% mol, lo más preferiblemente entre el 10% mol y el 70% mol.

30 Según la presente invención, dicho segundo polímero comprende dicha segunda unidad monomérica en una cantidad de al menos el 30% mol, preferiblemente en una cantidad que oscila entre el 40% mol y el 99% mol, más preferiblemente entre el 50% mol y el 95% mol, lo más preferiblemente entre 60% mol y el 90% mol.

35 Cuando la capa contigua es una capa fotopolimerizable, tanto el compuesto promotor de la adhesión como el segundo polímero están presentes conjuntamente en la capa fotopolimerizable. El compuesto promotor de la adhesión está presente en una cantidad que oscila preferiblemente entre el 1% en peso y el 50% en peso, más preferiblemente entre el 3% en peso y el 30% en peso, lo más preferiblemente entre el 5% en peso y el 20% en peso con respecto a los componentes no volátiles de la composición. El segundo polímero está presente en una cantidad inferior al 5% en peso, preferiblemente inferior al 4% en peso, lo más preferiblemente inferior al 3% en peso, y la cantidad mínima de este polímero es de al menos el 0,01% en peso, preferiblemente al menos el 0,05% en peso, más preferiblemente al menos el 0,1% en peso con respecto a los componentes no volátiles de la composición. En la presente invención, la cantidad del compuesto promotor de la adhesión es superior a la cantidad del segundo polímero. La proporción en peso de la cantidad del compuesto promotor de la adhesión a la cantidad del segundo polímero se encuentra preferiblemente entre 50:1 y 2:1, más preferiblemente entre 40:1 y 5:1. Esta capa fotopolimerizable tiene un espesor de recubrimiento que se encuentra preferiblemente entre 0,1 y 5,0 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente entre 0,3 y 3,0 g/m<sup>2</sup>, lo más preferiblemente entre 0,4 y 1,5 g/m<sup>2</sup>.

40 Cuando la capa contigua es una capa intermedia, tanto el compuesto promotor de la adhesión como el segundo polímero están presentes conjuntamente en la capa intermedia. El compuesto promotor de la adhesión está presente

en una cantidad que se encuentra preferiblemente entre el 10% en peso y el 99% en peso, más preferiblemente entre el 30% en peso y el 95% en peso, lo más preferiblemente entre el 60% en peso y el 90% en peso con respecto a los componentes no volátiles de la composición. El segundo polímero está presente en una cantidad que se encuentra preferiblemente entre el 1% en peso y el 90% en peso, más preferiblemente entre el 5% en peso y el 70% en peso, lo más preferiblemente entre el 10% en peso y el 40% en peso con respecto a los componentes no volátiles de la composición. En la presente invención, la cantidad del compuesto promotor de la adhesión es superior a la cantidad del segundo polímero. La proporción en peso de la cantidad of compuesto promotor de la adhesión a la cantidad del segundo polímero es preferiblemente inferior a 20:1, más preferiblemente entre 15:1 y 1.5:1, lo más preferiblemente entre 10:1 y 2:1. Esta capa intermedia tiene un espesor de recubrimiento que se encuentra preferiblemente entre 0,001 y 1,5 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente entre 0,005 y 0,5 g/m<sup>2</sup>, lo más preferiblemente entre 0,01 y 0,2 g/m<sup>2</sup>. La capa fotopolimerizable sobre esta capa intermedia tiene un espesor de recubrimiento que se encuentra preferiblemente entre 0,1 y 5,0 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente entre 0,3 y 3,0 g/m<sup>2</sup>, lo más preferiblemente entre 0,4 y 1,5 g/m<sup>2</sup>.

15 La capa fotopolimerizable

El recubrimiento sobre el soporte comprende al menos una capa que comprende una composición fotopolimerizable. En lo sucesivo en este documento, dicha capa también es denominada "capa fotopolimerizable". Esta capa fotopolimerizable puede ser la capa contigua o esta capa fotopolimerizable está presente sobre una capa intermedia que es la capa contigua.

Sobre dicha capa fotopolimerizable, el recubrimiento puede comprender además una capa de barrera de oxígeno que comprende un polímero soluble en agua o hinchable en agua, denominándose también dicha capa de barrera de oxígeno en lo sucesivo en este documento "capa superior" o "capa superficial" o "capa superficial protector".

La capa fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable, un iniciador de polimerización capaz de endurecer dicho compuesto polimerizable en las áreas expuestas y un primer polímero como aglutinante y, cuando esta capa es la capa contigua, esta capa comprende además un compuesto promotor de la adhesión y un segundo polímero según la presente invención como descrito anteriormente.

El compuesto polimerizable y el iniciador de polimerización

El compuesto polimerizable puede ser un monómero u oligómero polimerizable que comprende al menos un grupo funcional epoxi o éter vinílico. El iniciador puede ser un generador de ácido Brønsted capaz de generar un ácido libre, opcionalmente en presencia de un sensibilizador, durante la exposición. En lo sucesivo en este documento dicho iniciador también es denominado "fotoiniciador catiónico" o "iniciador catiónico".

Entre los monómeros epoxi polifuncionales adecuados se incluyen, por ejemplo, el carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano, el adipato de bis-(3,4-epoxiciclohexilmetilo), la resina epoxi difuncional de bisfenol-A-epiclorhidrina y la resina epoxi de epiclorohidrinitetrafeniloletano multifuncional.

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

El monómero u oligómero polimerizable puede ser un compuesto etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo etilénico terminal, en lo sucesivo en este documento también denominado "monómero polimerizable por radicales libres".

De acuerdo con la presente invención, este monómero u oligómero polimerizable es diferente del compuesto no polimérico que contiene un grupo que comprende un enlace etilénicamente insaturado y un grupo capaz de interactuar con el soporte seleccionado de entre un grupo fosfato, un grupo fosfonato y un grupo trialcoxisilano.

Dicho iniciador es un compuesto capaz de generar radicales libres, opcionalmente en presencia de un sensibilizador, durante la exposición, en lo sucesivo en este documento dicho iniciador también es denominado "iniciador de radicales libres".

Entre los monómeros polimerizables por radicales libres adecuados se incluyen, por ejemplo, monómeros de (met)acrilato multifuncionales (tales como ésteres de (met)acrilato de etilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, etilenglicol etoxilado y trimetilproprano etoxilado, (met)acrilato uretanado multifuncional y met(acrilato) epoxilado, y diacrilatos de amina oligoméricos. Los monómeros (met)acrílicos también pueden tener otro grupo de doble enlace o grupo epóxido, además del grupo (met)acrilato. Los monómeros de (met)acrilato también pueden contener una funcionalidad ácida (tal como ácido carboxílico) o básica (tal como amina).

Cualquier iniciador de radicales libres capaz de generar radicales libres directamente o en presencia de un sensibilizador durante la exposición puede usarse como el iniciador de radicales libres de la presente invención. Entre los iniciadores de radicales libres adecuados se incluyen, por ejemplo, los derivados de acetofenona (tales como 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y 2-metil-1-[4-(metiltio)-fenil-2-morfolino-propan-1-ona], benzofenona, bencilo, cetocumarina (tales como 3-benzoil-7-metoxi-cumarina y 7-metoxi-cumarina), xantona, tioxantona, benzoína o una antraquinona sustituida con alquilo, sales de onio (tales como hexafluoroantimonato de diariliodonio, triflato de diariliodonio, hexafluoroantimonato de (4-(2-hidroxitetradeciloxi)-fenil) fenilyodonio, hexafluorofosfato de triarilsulfonio, p-toluenosulfonato de triarilsulfonio, hexafluoroantimonato de (3-fenilpropan-2-onil)triaril fosfonio y hexafluorofosfato de N-etoxi(2-metil)piridinio, y sales de onio como se describe en los documentos US-P 5 955 238, US-P 6 037 098 y US-P 5 629 354), sales de borato (tales como trifenil(n-butyl)borato de tetrabutylamonio, trifenil(n-butyl)borato de tetraetilamonio, tetrafenilborato de difenilyodonio, y trifenil(n-butyl)borato de trifenilsulfonio, y sales de borato como se describe en los documentos US-P 6 232 038 y US-P 6 218 076), s-triazinas sustituidas con haloalquilo (tales como 2,4-bis(triclorometil)-6-(p-metoxi-estiril)-s-triazina, 2,4-bis(triclorometil)-6-(4-metoxinaft-1-il)-s-triazina, 2,4-bis(triclorometil)-6-piperonil-s-triazina y 2,4-bis(triclorometil)-6-[(4-etoxi-etil-enoxi)-fen-1-il]-s-triazina, y s-triazinas como se describe en los documentos US-P 5 955 238, US-P 6 037 098, US-P 6 010 824 y US-P 5 629 354), y titanoceno (bis(eta-9-2,4-ciclopentadien-1-il), bis[2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)fenil]titanio). Las sales de onio, las sales de borato y las s-triazinas son los iniciadores de radicales libres preferidos. Las sales de diariliodonio y las sales de triarilsulfonio son las sales de onio preferidas. Las sales de triarilalquilborato son las sales de borato preferidas. Las s-triazinas sustituidas con triclorometilo son las s-triazinas preferidas.

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

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

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

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

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

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

El monómero u oligómero polimerizable puede ser una combinación de un monómero u oligómero que comprende al menos un grupo funcional epoxi o éter vinílico y un compuesto etilénicamente insaturado polimerizable que tiene al menos un grupo terminal etilénico, y dicho iniciador puede ser una combinación de un iniciador catiónico y un iniciador de radicales libres. Un monómero u oligómero que comprende al menos un grupo funcional epoxi o éter

vinílico y un compuesto etilénicamente insaturado polimerizable que tiene al menos un grupo etilénico terminal puede ser el mismo compuesto, es decir, el compuesto contiene tanto un grupo etilénico como un grupo epoxi o éter vinílico. Entre los ejemplos de dichos compuestos se incluyen monómeros acrílicos con funcionalidad epoxi, tales como el acrilato de glicidilo. El iniciador de radicales libres y el iniciador catiónico pueden ser el mismo compuesto si el compuesto es capaz de generar tanto radicales libres como ácido libre. Entre los ejemplos de dichos compuestos se incluyen diversas sales de onio tales como el hexafluoroantimonato de diaryodonio y s-triazinas tales como la 2,4-bis(triclorometil)-6-[(4-etoxietilenoxi)-fen-1-il]-s-triazina que son capaces de generar tanto radicales libres como ácido libre en presencia de un sensibilizador.

5  
10 La capa fotopolimerizable también puede comprender un monómero multifuncional. Este monómero contiene al menos dos grupos funcionales seleccionados entre un grupo etilénicamente insaturado y/o un grupo epoxi o éter vinílico. Algunos monómeros multifuncionales particulares para usar en el recubrimiento de fotopolímero se describen en los documentos US 6 410 205, US 5 049 479, EP 1 079 276, EP 1 369 232, EP 1 369 231, EP 1 341 040, US 2003/0124460, EP 1 241 002, EP 1 288 720 y en el libro de referencia que incluye las referencias citadas: Chemistry & Technology UV & EB formulation for coatings, inks & paints - Volume 2 – Prepolymers and Reactive Diluents for UV and EB Curable Formulations por N.S. Allen, M.A. Johnson, P.K.T. Oldring, M.S. Salim - editado por P.K.T. Oldring - 1991 - ISBN 0 947798102. Se prefieren particularmente los monómeros multifuncionales de (met)acrilato de uretano que pueden usarse solos o en combinación con otros monómeros multifuncionales de (met)acrilato. La funcionalidad de estos monómeros se encuentra preferiblemente entre 2 y 6 grupos de (met)acrilato por molécula de monómero. Se pueden usar mezclas de monómeros multifuncionales con diferente funcionalidad para mejorar las características de plancha.

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

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

35 Primer polímero como aglutinante de la capa fotopolimerizable

La composición fotopolimerizable contiene un primer polímero como aglutinante. Este primer polímero puede seleccionarse entre un amplio conjunto de polímeros orgánicos. También pueden usarse composiciones de diferentes primeros polímeros. Entre los aglutinantes útiles se incluyen, por ejemplo, polialquileno clorado (en particular polietileno clorado y polipropileno clorado), alquil ésteres o alquénil ésteres de ácido polimetacrílico (en particular (met)acrilato de polimetilo, (met)acrilato de polietilo, (met)acrilato de polibutilo, (met)acrilato de poliisobutilo, (met)acrilato de polihexilo, (met)acrilato de poli(2-etilhexilo) y (met)acrilato de polialquilo, copolímeros de alquil ésteres o alquénil ésteres de ácido (met)acrílico con otros monómeros copolimerizables (en particular con (met)acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno y/o butadieno), cloruro de polivinilo (PVC, copolímeros de cloruro de vinilo/(met)acrilonitrilo, cloruro de polivinilideno (PVDC), copolímeros de cloruro de vinilideno/(met)acrilonitrilo, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona o vinilpirrolidona alquilada, polivinil caprolactama, copolímeros de vinil caprolactama, poli(met)acrilonitrilo, copolímeros de (met)acrilonitrilo/estireno, copolímeros de (met)acrilamida/(met)acrilato de alquilo, terpolímeros de (met)acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), poliestireno, poli( $\alpha$ -metilestireno), poliamidas, poliuretanos, poliésteres, metil celulosa, etil celulosa, acetil celulosa, hidrox-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil)celulosa, carboximetil celulosa, polivinil formal y polivinil butiral. Los primeros polímeros particularmente preferidos son polímeros que tienen vinilcaprolactama, vinilpirrolidona o vinilpirrolidona alquilada como unidades monoméricas. Los polímeros de vinilpirrolidona alquilada pueden obtenerse injertando alfa-olefinas sobre la cadena principal del polímero de vinilpirrolidona. Algunos ejemplos típicos de dichos productos son los polímeros Agrimer AL Graft comercialmente disponibles a través de ISP. La longitud del grupo de alquilación puede variar de C<sub>4</sub> a C<sub>30</sub>. Otros primeros polímeros útiles son polímeros que contienen grupos carboxilo, en particular copolímeros que contienen unidades monoméricas de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados o unidades monoméricas de ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados (preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido protónico, ácido vinilacético, ácido maleico o ácido itacónico). Por el término "copolímeros" debe entenderse, en el contexto de la presente invención, polímeros que contienen unidades de al menos 2 monómeros diferentes, así como también terpolímeros y polímeros mixtos superiores. Algunos ejemplos particulares de copolímeros útiles son aquellos que contienen unidades de ácido (met)acrílico y unidades de (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de alilo y/o (met)acrilonitrilo así como copolímeros que contienen unidades de ácido crotónico y unidades de (met)acrilatos de alquilo y/o copolímeros de (met)acrilonitrilo y ácido vinilacético/(met)acrilato de alquilo. También son adecuados los copolímeros que contienen unidades de anhídrido maleico o monoalquil ésteres de ácido maleico. Entre estos están, por ejemplo, los

copolímeros que contienen unidades de anhídrido maleico y estireno, éteres o ésteres insaturados o hidrocarburos alifáticos insaturados y los productos de esterificación obtenidos a partir de dichos copolímeros. Otros primeros polímeros adecuados son productos que pueden obtenerse a partir de la conversión de polímeros que contienen hidroxilo con anhídridos dicarboxílicos intramoleculares. Otros primeros polímeros útiles son polímeros en los que están presentes grupos con átomos de hidrógeno ácidos, algunos o todos de los cuales se convierten con isocianatos activados. Algunos ejemplos de estos primeros polímeros son productos obtenidos por conversión de polímeros que contienen hidroxilo con isocianatos de sulfonilo alifáticos o aromáticos o isocianatos de ácido fosfínico. Otros primeros polímeros adecuados son polímeros con grupos hidroxilo alifáticos o aromáticos, por ejemplo copolímeros que contienen unidades de (met)acrilatos de hidroxialquilo, alcohol alílico, hidroxiestireno o alcohol vinílico, así como resinas epoxi, con la condición de que porten un número suficiente de grupos OH libres. Primeros polímeros útiles particulares son polímeros y polímeros reactivos particulares como se divulgan en los documentos EP 1 369 232, EP 1 369 231, EP 1 341 040, US 2003/0124460, EP 1 241 002, EP 1 288 720, US 6 027 857, US 6 171 735 y US 6 420 089.

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

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

Los primeros polímeros también pueden comprender una cadena principal hidrófoba y grupos pendientes que incluyen, por ejemplo, un segmento hidrófilo de poli(óxido de alquileo). El primer polímero también puede incluir grupos ciano pendientes unidos a la cadena principal hidrófoba. También puede emplearse una combinación de dichos primeros polímeros. Generalmente, el primer polímero puede ser un sólido a temperatura ambiente y puede ser típicamente un termoplástico no elastomérico. El primer polímero comprende tanto regiones hidrófilas como hidrófobas, que se cree que son importantes para potenciar la diferenciación de las áreas expuestas y no expuestas facilitando la capacidad de revelado. Generalmente, el primer polímero se caracteriza por un peso molecular medio en número ( $M_n$ ) en el intervalo de aproximadamente 10.000 a 250.000, más habitualmente en el intervalo de aproximadamente 25.000 a 200.000.

La composición polimerizable también puede comprender partículas discretas de un polímero. Preferiblemente, las partículas discretas son partículas del polímero que están suspendidas en la composición polimerizable. La presencia de partículas discretas tiende a promover la capacidad de revelado de las áreas no expuestas. Algunos ejemplos específicos de los aglutinantes poliméricos de acuerdo con esta realización se describen en los documentos US 6 899 994, US 2004/0260050, US 2005/0003285, US 2005/0170286 y US 2005/0123853.

Además del primer polímero de esta realización, la capa formadora de imagen puede comprender adicionalmente uno o más co-aglutinantes. Los co-aglutinantes típicos son polímeros solubles en agua o dispersables en agua, tales como derivados de celulosa, alcohol polivinílico, ácido poliacrílico, ácido poli(met)acrílico, polivinilpirrolidona, polilactida, ácido polivinilfosfónico, copolímeros sintéticos tales como el copolímero de un (met)acrilato de alcoxipolietilenglicol. Algunos ejemplos específicos de co-aglutinantes se describen en los documentos US 2004/0260050, US 2005/0003285 y US 2005/0123853. Los precursores de plancha de impresión, cuya capa formadora de imagen comprende un primer polímero y opcionalmente un co-aglutinante de acuerdo con esta realización, se describen con más detalle en los documentos US 2004/0260050, US 2005/0003285 y US 2005/0123853, y comprenden opcionalmente un recubrimiento superior y una capa intermedia.

Otro primer polímero adecuado muy preferido es un polímero que contiene un grupo ácido y un compuesto nitrogenado básico capaz de neutralizar dicho grupo ácido o un polímero que contiene un grupo ácido que se neutraliza por un compuesto nitrogenado básico. Dicho compuesto nitrogenado básico comprende preferiblemente un grupo amino, un grupo amidina o un grupo guanidina. Dicho grupo amino es preferiblemente un grupo amino terciario. En otra realización preferida, dicho compuesto nitrogenado básico comprende además un grupo que

comprende un enlace etilénicamente insaturado. Lo más preferiblemente, dicho grupo que comprende un enlace etilénicamente insaturado es un grupo vinilo o un grupo (met)acrilato. Ejemplos de compuestos nitrogenados básicos son

- 5 (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo,  
 (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo,  
 (met)acrilato de N,N-dietilaminopropilo,  
 (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo,  
 (met)acrilamida de N,N-dietilaminopropilo,  
 10 carbamato de N,N-dimetilaminoetil-N'-(met)acrilolo,  
 (met)acrilato de N,N-dietilaminoetoxietilo,  
 (met)acrilato de t-butilaminoetilo,  
 N,N-dietilaminoetanol,  
 N,N-dimetilanilina,  
 15 N,N-dimetilaminoetoxietanol,  
 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol,  
 tetra(hidroxi)etilendiamina,  
 tetrametilhexanodiamina,  
 tetrametilbutanodiamina,  
 20 trietanolamina,  
 trietilamina,  
 2-N-morfolinoetanol,  
 2-piperidinoetanol,  
 N-metilaminoetanol,  
 25 N,N-dimetilaminoetanol,  
 N-etilaminoetanol,  
 N,N,N-butilaminodietanol,  
 N,N-dimetilaminoetoxietanol,  
 N,N-dietilaminoetoxietanol,  
 30 N,etanolamina,  
 N,N-dietanolamina,  
 N,N,N-trietanolamina,  
 N-metildietanolamina,  
 N,N,N-tri-isopropanolamino,  
 35 N,N-dimetildihidroxiopropilamina,  
 N,N-dietildihidroxiopropilamina,  
 N-metilglucamina,  
 piperazina,  
 metilpiperazina,  
 40 N-hidroxiethylpiperazina,  
 N-hidroxiethylpiperazina,  
 N,N-dihidroxiethylpiperazina o  
 N-hidroxiethylpiperidina.

- 45 Entre estos compuestos nitrogenados se prefieren compuestos menos volátiles para evitar olores desagradables. Dicho polímero que contiene un grupo ácido es un polímero que comprende una unidad monomérica que comprende un grupo ácido en la cadena lateral. Dicho grupo ácido es preferiblemente un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido sulfónico, un grupo imida o un grupo sulfonamida primario (es decir  $-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ ) o secundario (es decir  $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ ). Dicho polímero que contiene un grupo ácido es preferiblemente un polímero o copolímero de ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido itacónico o una (met)acrilamida.

- El compuesto nitrogenado básico puede añadirse previamente al polímero que contiene un grupo ácido, por lo que el grupo ácido es neutralizado por el compuesto nitrogenado básico, dando como resultado la formación de una sal del ácido y de la base, y este polímero se añade a la solución de recubrimiento de la capa fotopolimerizable. Durante la  
 55 formación de la sal, el ácido y la base se enlazan entre sí de manera fundamentalmente iónica. En un modo alternativo, tanto el polímero que contiene un grupo ácido como el compuesto nitrogenado básico pueden añadirse conjuntamente a la solución para recubrir la capa fotopolimerizable. La proporción de la cantidad de compuesto nitrogenado básico con respecto a cantidad de grupos ácidos presentes en el polímero puede variar entre el 1% mol y el 100% mol, preferiblemente entre el 5% mol y el 100% mol, más preferiblemente entre el 10% mol y el 100% mol  
 60 y lo más preferiblemente entre el 20% mol y el 100% mol. En otra realización, dicho polímero que contiene un grupo ácido no queda neutralizado por un grupo básico.

#### Tensioactivo

- 65 Pueden añadirse diversos tensioactivos en la capa fotopolimerizable para permitir o potenciar la capacidad de revelado del precursor durante el procesamiento con una solución de goma o con una solución de mojado y tinta.

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

#### 10 Sensibilizador

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

#### 25 Colorante

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

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

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

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

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

- 55 - Pigmentos de color azul que incluyen C.I. Pigment Blue 1, C.I. Pigment Blue 2, C.I. Pigment Blue 3, C.I. Pigment Blue 15:3, C.I. Pigment Blue 15:4, C.I. Pigment Blue 15:34, C.I. Pigment Blue 16, C.I. Pigment Blue 22, C.I. Pigment Blue 60 y similares, y C.I. Vat Blue 4, C.I. Vat Blue 60 y similares,
- Pigmentos de color rojo que incluyen C.I. Pigment Red 5, C.I. Pigment Red 7, C.I. Pigment Red 12, C.I. Pigment Red 48 (Ca), C.I. Pigment Red 48 (Mn), C.I. Pigment Red 57 (Ca), C.I. Pigment Red 57 : 1, C.I. Pigment Red 112, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 123, C.I. Pigment Red 168, C.I. Pigment Red 184, C.I. Pigment Red 202 y C.I. Pigment Red 209,
- 60 - Pigmentos de color amarillo que incluyen C.I. Pigment Yellow 1, C.I. Pigment Yellow 2, C.I. Pigment Yellow 3, C.I. Pigment Yellow 12, C.I. Pigment Yellow 13, C.I. Pigment Yellow 14C, C.I. Pigment Yellow 16, C.I. Pigment Yellow 17, C.I. Pigment Yellow 73, C.I. Pigment Yellow 74, C.I. Pigment Yellow 75, C.I. Pigment Yellow 83, C.I. Pigment Yellow 93, C.I. Pigment Yellow 95, C.I. Pigment Yellow 97, C.I. Pigment Yellow 98, C.I. Pigment Yellow 109, C.I. Pigment Yellow 110, C.I. Pigment Yellow 114, C.I. Pigment Yellow 128, C.I. Pigment Yellow 129, C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Yellow 150, C.I. Pigment Yellow 151, C.I. Pigment Yellow 154, C.I. Pigment Yellow 155, C.I. Pigment Yellow 180 y C.I. Pigment Yellow 185,

## ES 2 799 798 T3

- Pigmentos de color naranja que incluyen C.I. Pigment Orange 36, C.I. Pigment Orange 43 y una mezcla de estos pigmentos.

- Pigmentos de color verde que incluyen C.I. Pigment Green 7, C.I. Pigment Green 36 y una mezcla de estos pigmentos,

5 - Pigmentos de color negro que incluyen los fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation, por ejemplo, n.º 2300, n.º 900, MCF 88, n.º 33, n.º 40, n.º 45, n.º 52, MA 7, MA 8, MA 100, y n.º 2200 B, los fabricados por Columbian Carbon Co., Ltd., por ejemplo, Raven 5750, Raven 5250, Raven 5000, Raven 3500, Raven 1255 y Raven 700, los fabricados por Cabot Corporation, por ejemplo, Regal 400 R, Regal 330 R, Regal 660 R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300 y Monarch 1400, y los  
10 fabricados por Degussa, por ejemplo, Color Black FW 1, Color Black FW 2, Color Black FW 2 V, Color Black FW 18, Color Black FW 200, Color Black S 150, Color Black S 160, Color Black S 170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140 U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A y Special Black 4.

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

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

20 Los pigmentos pueden usarse con o sin someterlos a un tratamiento superficial de las partículas de pigmento. Preferiblemente, los pigmentos se someten a un tratamiento superficial. Los métodos de tratamiento superficial incluyen métodos de aplicación de un recubrimiento superficial de resina, métodos de aplicación de tensioactivo y métodos de enlace de un material reactivo (por ejemplo, un agente de acoplamiento de silano, un compuesto epoxi, poliisocianato o similares) a la superficie del pigmento. Algunos ejemplos adecuados de pigmentos con tratamiento  
25 superficial son los pigmentos modificados descritos en el documento WO 02/04210. Específicamente, los pigmentos modificados de color azul descritos en el documento WO 02/04210 se prefieren como colorantes en la presente invención.

30 Los pigmentos tienen un tamaño de partícula que es preferiblemente menor de 10 µm, más preferiblemente menor de 5 µm y especialmente preferiblemente menor de 3 µm. El método para dispersar los pigmentos puede ser cualquier método de dispersión conocido que se usa para la producción de tinta o tóner o similares. Las máquinas de dispersión incluyen un dispersador ultrasónico, un molino de arena, un attritor, un molino de perlas, un súper molino, un molino de bolas, un dispersador de alta velocidad ("impeller"), un dosificador, un molino KD, un molino coloidal, un Dynatron, un molino de tres rodillos y un amasador de presión. Los detalles de los mismos se describen  
35 en "Latest Pigment Applied Technology" (CMC Publications, publicado en 1986).

Un agente dispersante puede omitirse en la preparación de las dispersiones de los denominados pigmentos autodispersables. Ejemplos específicos de los pigmentos autodispersables son pigmentos que se someten a un  
40 tratamiento superficial de manera que la superficie del pigmento es compatible con el líquido dispersado. Ejemplos típicos de pigmentos autodispersables en un medio acuoso son pigmentos que tienen grupos iónicos o ionizables o cadenas de óxido de polietileno acoplados a la superficie de la partícula. Ejemplos de grupos iónicos o ionizables son grupos ácidos o sales de los mismos tales como un grupo ácido carboxílico, un ácido sulfónico, un ácido fosfórico o un ácido fosfónico y sales de metales alcalinos de estos ácidos. Ejemplos adecuados de pigmentos autodispersables se describen en el documento WO 02/04210 y estos se prefieren en la presente invención. Se  
45 prefieren los pigmentos autodispersables de color azul en el documento WO 02/04210.

Típicamente, la cantidad de pigmento en el recubrimiento puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,005 g/m<sup>2</sup> a 2 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente de aproximadamente 0,007 g/m<sup>2</sup> a 0,5 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente de aproximadamente 0,01 g/m<sup>2</sup> a 0,2 g/m<sup>2</sup> y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,01 g/m<sup>2</sup> a 0,1 g/m<sup>2</sup>.

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

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

Agente formador de una imagen directamente visible

5 La capa fotopolimerizable u otra capa del recubrimiento también puede contener un agente de formación de una imagen directamente visible, es decir un compuesto capaz de modificar el color del recubrimiento a través la exposición. Tras la exposición a modo de imagen del precursor puede obtenerse una imagen visible, en lo sucesivo también denominada "imagen directamente visible". El agente de formación de una imagen directamente visible puede ser un compuesto tal como descrito en el documento EP-A-1 491 356, desde párrafo [0116] hasta [0119], página 19 y 20, y en el documento US 2005/8971, desde párrafo [0168] hasta [0172], página 17. Como agentes de formación de una imagen directamente se prefieren los tintes absorbentes de rayos infrarrojos que se describen en el documento EP-A 1 736 312, de la línea 32 página 5 a la línea 9 página 32, y los tintes absorbentes de rayos infrarrojos que se describen en el documento WO 2006/136543.

15 El contraste

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

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

35 La capa superior

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

50 El espesor de recubrimiento de la capa superior es preferiblemente entre 0,25 y 1,75 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente entre 0,25 y 1,3 g/m<sup>2</sup> y lo más más preferiblemente entre 0,25 y 1,0 g/m<sup>2</sup>. En una realización más preferida de la presente invención, la capa superior tiene un espesor de recubrimiento entre 0,25 y 1,75 g/m<sup>2</sup> y comprende un alcohol polivinílico que tiene un grado de hidrólisis que varía entre el 74% mol y el 99% mol y un número de viscosidad como se ha definido anteriormente que varía entre 3 y 26.

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

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

#### Exposición

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

#### Pre calentamiento

15 Después de esta etapa de exposición a modo de imagen, opcionalmente se lleva a cabo un calentamiento del precursor para potenciar o acelerar la reacción de polimerización y/o la reacción de reticulación. Preferiblemente, esta etapa de pre calentamiento se lleva a cabo en una unidad de pre calentamiento a una temperatura de 80°C a 150°C y durante un tiempo de residencia de preferiblemente 5 segundos a 1 minuto. Preferiblemente, la unidad de  
20 pre calentamiento está provista con elementos calefactores tales como lámparas de IR, lámparas de UV, aire calentado, un rodillo metálico calentado, etc.

En una realización preferida de la presente invención, el precursor no se calienta después de la etapa de exposición (formación de imagen) b) y antes de la etapa de procesamiento d).

#### 25 Procesamiento

Después de la etapa de exposición o, cuando se lleva a cabo una etapa de pre calentamiento, después de la etapa de pre calentamiento, el precursor se procesa con una solución de goma o se procesa en la prensa con una solución de mojado o tinta.

#### La solución de goma

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

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

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

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

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

Entre los ejemplos del tensioactivo aniónico se incluyen alifatos, abietatos, hidroxialcanosulfonatos, alcanosulfonatos,



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

5 Además, un compuesto de quelato puede estar presente en la solución de goma. El ión calcio y otras impurezas contenidas en el agua de dilución pueden tener efectos adversos sobre la impresión y, de esta manera, causar la contaminación de la materia impresa. Este problema puede eliminarse añadiendo un compuesto de quelato al agua de dilución. Entre los ejemplos preferidos de dicho compuesto de quelato se incluyen ácidos fosfónicos orgánicos o  
10 ácidos fosfonoalcanotricarboxílicos. Los ejemplos específicos son sales potásicas o sódicas de ácido etilendiaminatetraacético, ácido dietilentriaminapentaacético, ácido trietilentetraminahexaacético, ácido hidroxietilendiaminatriacético, ácido nitrilotriacético, ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y ácido aminotri(metilenfosfónico). Además de estas sales sódicas o potásicas de estos agentes quelantes, son útiles las sales de amina orgánica. La cantidad preferida de dicho agente quelante a añadir es del 0,001 al 5% en peso con  
15 respecto a la solución de goma en forma diluida.

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

30 Además de los ingredientes anteriores, la goma puede contener un compuesto estabilizador de radicales. La cantidad adecuada de tal compuesto estabilizador de radicales a añadir se encuentra entre el 0,01% en peso y el 5% en peso con respecto a la solución de goma en concentración lista para usar. En el documento WO 2005/109103 se divulgan estabilizadores de radicales típicos.

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

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

65 Una goma de horneado tiene una composición similar a la descrita anteriormente, con preferencia adicional hacia

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

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

La viscosidad de la solución de goma de horneado se ha ajustado a un valor de 1 a 5 mPa·s, más preferiblemente de 2 a 4,5 mPa·s, añadiendo al menos un compuesto que aumenta la viscosidad. Compuestos preferidos para aumentar la viscosidad son compuestos de hidrófilo polímero, más preferiblemente óxidos de polietileno. Dichos óxidos de polietileno tienen preferiblemente un peso molecular entre 100.000 y 10.000.000, más preferiblemente entre 500.000 y 5.000.000. Se utilizan preferiblemente en una concentración de 0,01 a 10 g/l, más preferiblemente de 0,05 a 5 g/l.

En otra realización, las soluciones de engomado por horneado comprenden (a) agua, (b) al menos un polímero hidrófilo y (c) al menos un componente seleccionado del grupo que consta de ácidos orgánicos solubles en agua que comprenden al menos dos funciones ácido y que se seleccionan del grupo que consta de un ácido benzenocarboxílico, un ácido benzenosulfónico, un ácido benzenofosfónico, un ácido alcanofosfónico y las sales solubles en agua de los mismos. Los compuestos (b) y (c) mencionados que se disuelven en la solución acuosa de acuerdo con la presente invención son tales que no se evaporan a las temperaturas de horneado habituales. La capa protectora que se forma permanece soluble en agua, incluso después del horneado, y puede eliminarse fácilmente sin dañar la plancha de impresión.

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

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

## 50 Procesamiento con goma

En el procesamiento con goma, el precursor se revela aplicando una solución de goma al recubrimiento del precursor, eliminándose así la capa fotopolimerizable del soporte en las áreas no expuestas hasta tal punto que no se produce ninguna formación de velo durante el proceso de impresión, y engomando la plancha en una única etapa. Este procesamiento puede realizarse en una estación de engomado que comprenda al menos una unidad de engomado, en la que al precursor se le aplica la goma mediante una técnica de pulverización, chorro, inmersión o recubrimiento, o introduciéndola por frotamiento utilizando un paño impregnado, o vertiéndola, bien a mano o en un aparato automático.

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

boquillas de chorro por válvula.

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

Dicha solución de rellenado es una solución que puede seleccionarse a partir de una solución de goma de inicial, una solución de goma concentrada, una solución de goma diluida, una solución de tensioactivo no iónico, agua, una solución de un tampón que tiene un pH que varía entre 4 y 9, preferiblemente entre 5 y 7, o una goma de horneado. Una solución de goma concentrada o diluida es una solución que comprende una concentración respectivamente mayor o menor de aditivos de goma tal como se han definido anteriormente. Una solución de goma concentrada puede añadirse como solución de rellenado cuando la concentración de productos activos está por debajo de un nivel deseado en la solución de goma. Puede usarse una solución de goma diluida o agua cuando la concentración de productos activos está por encima de un nivel deseado en la solución de goma o cuando la viscosidad de la solución de goma aumenta o cuando el volumen de la solución de goma está por debajo de un nivel deseado, por ejemplo debido a la evaporación del disolvente o del agua. Una solución de un tensioactivo no iónico o una solución de un tampón pueden añadirse cuando la solución de goma necesita una mayor concentración de un tensioactivo o cuando es necesario controlar el pH de la solución de goma a un valor de pH deseado o a un valor de pH deseado en el intervalo de dos valores de pH, por ejemplo entre 4 y 9, preferiblemente entre 5 y 7.

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

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

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

En otra realización de la presente invención, la estación de engomado comprende una primera, una segunda y una tercera unidad de engomado con lo que el precursor se revela en primer lugar en la primera unidad de engomado, posteriormente en la segunda unidad de engomado y finalmente en la tercera unidad de engomado. El precursor puede revelarse en primer lugar en la primera unidad de engomado con una solución de goma que se ha usado en la segunda unidad de engomado, revelarse posteriormente en la segunda unidad de engomado con la solución de goma que se ha usado en la tercera unidad de engomado y finalmente revelarse en la tercera unidad de engomado con la solución de goma inicial, preferiblemente mediante una técnica de pulverización o de chorro. En una manera alternativa, las primera, segunda y tercera unidades de engomado preferiblemente tienen la configuración de un sistema en cascada, con lo que la solución de goma usada para revelar el precursor en las primera, segunda y tercera unidades de engomado están presentes respectivamente en un primer, un segundo y un tercer recipiente y con lo que la solución de goma del tercer recipiente rebosa al segundo recipiente cuando la solución de rellenado se añade en la tercera unidad de engomado y con lo que la solución de goma del segundo recipiente rebosa al primer recipiente. Opcionalmente, también puede añadirse una solución de rellenado a la segunda unidad de engomado y/o la primera unidad de engomado y esta solución de rellenado puede ser igual a la añadida a la tercera unidad de engomado o puede ser otra solución de rellenado distinta, por ejemplo, puede añadirse una solución de goma diluida,

una solución de un tensioactivo no iónico o agua como relleno a la segunda o primera unidad de engomado. En otra opción, también pueden añadirse dos soluciones de rellenado diferentes a una unidad de engomado, por ejemplo, una solución de goma inicial y agua.

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

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

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

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

45 La plancha se calienta por el método como se describe en el documento EP-A 1 506 854 o en el documento WO 2005/015318.

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

50 Procesamiento en la prensa

Durante el procesamiento en la prensa, el precursor se procesa en la prensa, es decir, mientras el precursor se coloca sobre el cilindro portaplancha de una prensa de impresión litográfica, el cilindro de plancha gira mientras se  
55 suministra/n líquido de mojado y/o tinta al recubrimiento del precursor. Transcurridas varias revoluciones del cilindro portaplancha, preferiblemente menos de 50 revoluciones, más preferiblemente menos de 10 revoluciones y lo más preferiblemente menos de 5 revoluciones, las áreas no expuestas del recubrimiento se eliminan del soporte.

60 En una realización preferida, únicamente se suministra líquido de mojado a la plancha durante el arranque de la prensa, y tras algunas revoluciones se inicia el suministro de tinta.

En una realización alternativa, el suministro de líquido de mojado y tinta puede iniciarse simultáneamente, o suministrarse únicamente tinta durante varias revoluciones antes de iniciar el suministro de líquido de mojado.

65 En otra realización alternativa, se aplica una tinta monofluido (*"single fluid ink"*) sobre la plancha durante este procesamiento en la prensa. La tinta monofluido consiste en una etapa de tinta, también denominada etapa

hidrófoba u oleófila, y una etapa polar, que sustituye el líquido de mojado acuoso utilizado en la impresión offset húmeda convencional. Algunos ejemplos adecuados de tintas monofluído aparecen descritos en los documentos US 4 045 232, US 4 981 517 y US 6 140 392. En una realización lo más preferida, la tinta monofluído comprende una etapa de tinta y una etapa de polioli, tal y como se describe en el documento WO 00/32705.

5

EJEMPLOS

Preparación del soporte de aluminio S-1:

10 Se desengrasó una lámina de aluminio de 0,3 mm 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/dm<sup>2</sup>. A continuación se decapó la lámina de aluminio mediante grabado con una solución acuosa que contenía 5,5 g/l de NaOH a 36°C durante 2 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 2 segundos. Seguidamente, la lámina se sometió a oxidación anódica durante 15 segundos en una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 50°C y una densidad de corriente de 17 A/dm<sup>2</sup>, después se lavó con agua desmineralizada durante 11 segundos y se secó a 120°C durante 5 segundos.

20

El soporte así obtenido se caracterizó por tener una rugosidad superficial  $R_a$  de 0,35-0,4  $\mu m$  (medida con un interferómetro NT1100) y por tener un peso de óxido de 3,0 g/m<sup>2</sup>.

Preparación del soporte de aluminio S-2:

25

Se desengrasó una lámina de aluminio de 0,3 mm de espesor rociándola con una solución acuosa que contenía 34 g/l de NaOH a 70°C durante 6 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,6 segundos. A continuación, la lámina se granuló electroquímicamente durante 8 segundos 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/dm<sup>2</sup>. A continuación se decapó la lámina de aluminio mediante grabado con una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a 80°C durante 5 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 4 segundos. Seguidamente, la lámina se sometió a oxidación anódica durante 10 segundos en una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 57°C y una densidad de corriente de 33 A/dm<sup>2</sup>, después se lavó con agua desmineralizada durante 7 segundos y se post-trató durante 4 segundos (rociándola) con una solución que contenía 2,2 g/l de PVPA a 70°C, se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,5 segundos y se secó a 120°C durante 7 segundos.

35

El soporte así obtenido se caracterizó por tener una rugosidad superficial  $R_a$  de 0,35-0,4  $\mu m$  (medida con un interferómetro NT1100) y por tener un peso de óxido de 4,0 g/m<sup>2</sup>.

40

Preparación de las capas intermedias I-1 a I-4:

Las composiciones de recubrimiento para las capas intermedias I-1 a I-4 se prepararon mezclando los ingredientes especificados en la Tabla 1. Se recubrió el soporte u otra capa intermedia con las soluciones así obtenidas mediante un aplicador de barra, tal y como se especifica en la Tabla 4. Después de recubrirlo, el recubrimiento se secó durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación.

45

Tabla 1: composiciones de las soluciones de la capa intermedia y peso de recubrimiento seco (en g/m<sup>2</sup>).

COMPOSICIÓN / INGREDIENTES	I-1	I-2	I-3	I-4
Sipomer PAM 100 (1) (g)	1,60	1,60	0,08	
PVPA (2) (g)		0,67		
PAA (3) (g)			0,2	2,4
Dowanol PM (4) (g)	98,4		4,92	97,6
Agua (g)		97,73	4,80	

Peso de recubrimiento seco (g/m <sup>2</sup> )	0,08	0,10	0,05	0,012
--	------	------	------	-------

- 5 (1) Sipomer PAM 100 es un monómero de metacrilato especial con función fosfato, suministrado por RHODIA. Este compuesto se trató por extracción con metil-terc-butiléter, recogida de la fase inferior y adición subsiguiente de 250 ppm (partes por millón) de para-metoxifenol; utilizado como solución al 50% en peso en Dowanol PM.
- (2) PVPA es una solución acuosa al 30% en peso de ácido polivinilfosfónico, comercialmente disponible a través de Clariant.
- 10 (3) PAA es Glascol E15D que es una solución acuosa al 5% en peso de un ácido poliacrílico que tiene un Mw de 2500000, comercialmente disponible a través de Ciba-Geigy.
- (4) Dowanol PM es monometiléter de propilenglicol, marca comercial de Dow Chemical Company.

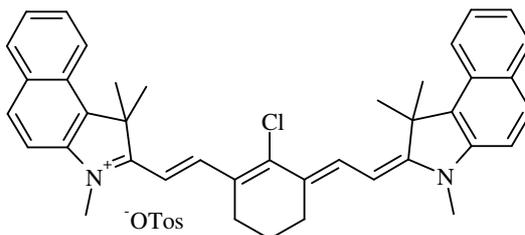
Preparación de las capas fotosensibles P-1 a P-8:

15 Las composiciones de recubrimiento para las capas fotosensibles P-1 a P-8 se prepararon mezclando los ingredientes que se especifican en la Tabla 2. Se recubrió un soporte o una capa intermedia que se especifica en la Tabla 4 con las soluciones resultantes mediante un aplicador de barra con un ajuste de espesor húmedo de 10 µm. Después de recubrirlo, el recubrimiento se secó durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación. En la Tabla 2 se indica la cantidad aplicada resultante.

20 Tabla 2: composiciones de las soluciones de la capa fotosensible y peso de recubrimiento seco (en g/m<sup>2</sup>).

INGREDIENTE	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8
ALCOTEX (1) (g)	3,75	2,989	2,991	2,991	3,035	2,091	3,019	3,035
Tinte IR-01 (2) (g)	0,1775	0,1437	0,1438	0,1438	0,1438	0,1437	0,1430	0,1435
TBMPS (3) (g)	0,222	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,179	0,179
FST (4) (g)	2,038	1,628	1,629	1,629	1,629	1,628	1,620	1,623
Edaplan (5) (g)	0,375	0,304	0,303	0,303	0,303	0,304	0,303	0,303
Sipomer (6) (g)		0,639		0,639	0,639	0,639		0,319*
EGMP (7) (g)							0,0794	
PAA (8) (g)			0,799	1,198	0,958	7,286	1,191	
Albritect (9) (g)								0,199
Dowanol PM (10) (g)	39,63	31,79	31,35	30,65	30,85	25,75	30,76	31,82
Peso de recubrimiento seco (g/m <sup>2</sup> )	0,75	0,83	0,76	0,845	0,842	0,83	0,785	0,832

- (1) Alcotex 552P es una solución acuosa al 40% en peso de alcohol polivinílico que tiene un grado de hidrólisis de 55% mol, comercialmente disponible a través de Synthomer.
- 25 (2) Tinte IR-01 tiene la siguiente estructura



en la que <sup>-</sup>OTos representa un anión tosilato.

- (3) TBMPS es tribromometilfenilsulfona.
- (4) FST 426R es una solución en 2-butanona que contiene el 88,2% en peso de un producto de reacción a partir de 1 mol de 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato y 2 moles de hidroxietilmetacrilato (viscosidad 3,30 mm<sup>2</sup>/s a 25°C).
- (5) Edaplan LA411 es un tensioactivo, suministrado por Münzing Chemie, utilizado como una solución al 1% en peso en Dowanol PM.
- (6) Sipomer PAM 100 es un monómero de metacrilato especial con función fosfato, suministrado por RHODIA. Este compuesto se trató por extracción con metil-terc-butiléter, recogida de la fase inferior y adición subsiguiente de 250 ppm (partes por millón) de para-metoxifenol; utilizado como una solución al 50% en peso en Dowanol PM.
- \* Para P-8: en lugar del Sipomer utilizado en P-2, P-4, P-5 y P-6, tal y como se menciona anteriormente, el Sipomer PAM 100 no se purificó previamente y se utilizó como una sustancia 100% pura.
- (7) EGMP es fosfato de metacrilato de etilenglicol que tiene la estructura H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)-C(=O)O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-P(=O)(OH)<sub>2</sub>, comercialmente disponible a través de Aldrich.
- (8) PAA es Glascol E15D que es una solución acuosa al 5% en peso de un ácido poliacrílico que tiene un M<sub>w</sub> de 2500000, comercialmente disponible a través de Ciba-Geigy.
- (9) Albritect CP30 es una solución acuosa al 5% en peso de un copolímero de acrílico ácido y ácido vinilfosfónico (70:30), comercialmente disponible a través de Rhodia.
- (10) Dowanol PM es éter monometílico del propilenglicol, marca comercial de Dow Chemical Company.

Preparación de la capa superficial OC-1:

La capa fotosensible se recubrió con una solución acuosa que tiene la composición que se define en la Tabla 3 y que se secó a 110°C durante 2 minutos. La capa superficial protectora OC-1 así formada tiene un espesor seco o peso de recubrimiento seco de 2,0 g/m<sup>2</sup>.

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

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

- (1) Acticide LA1206 es un biocida, comercialmente disponible a través de Thor.
- (2) Metolat FC 355 es una etilendiamina etoxilada, comercialmente disponible a través de Münzing Chemie.
- (3) Lutensol A8 (90% en peso) es un agente tensioactivo, comercialmente disponible a través de BASF.

Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-14.

Las composiciones de los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-14 se resumen en la Tabla 4. Para PPP-06, el soporte se recubre con dos capas intermedias, es decir primero se aplica I-4 sobre el soporte, luego se recubre I-4 con I-1 y luego se recubre I-1 con P-1.

5 Tabla 4: composición de precursor.

Precursor de plancha de impresión	Soporte de aluminio	Capa intermedia	Capa fotopolimerizable	Capa superficial
PPP-01	S-1	I-1	P-1	OC-1
PPP-02	S-2	I-1	P-1	OC-1
PPP-03	S-1		P-2	OC-1
PPP-04	S-2		P-2	OC-1
PPP-05	S-1		P-3	OC-1
PPP-06	S-1	I-4 luego I-1	P-1	OC-1
PPP-07	S-2		P-1	OC-1
PPP-08	S-1		P-6	OC-1
PPP-09	S-1	I-2	P-1	OC-1
PPP-10	S-1	I-3	P-1	OC-1
PPP-11	S-1		P-4	OC-1
PPP-12	S-1		P-7	OC-1
PPP-13	S-1		P-5	OC-1
PPP-14	S-1		P-8	OC-1

EJEMPLOS DE LA INVENCION 1 a 4 y EJEMPLOS COMPARATIVOS 1 a 8.

10 Los precursores PPP-01 a PPP-12 se expusieron (formación de imagen) mediante un láser infrarrojo Creo Trendsetter (830 nm, 200 lpi) a una densidad de energía de 150 mJ/cm<sup>2</sup>.

15 Los precursores de plancha expuestos se sometieron a un procesamiento con Goma-1 en una procesadora CRF45 (tiempo de residencia 30 s, a 21 °C), disponible a través de Agfa, para eliminar el recubrimiento del soporte en las áreas sin imagen.

Goma-1 es una solución que se preparó como sigue:

20 A 750 g de agua desmineralizada se le añadieron  
 100 ml de Dowfax 3B2 (comercialmente disponible a través de Dow Chemical)  
 31,25 g de sal disódica del ácido 1,3-bencenodisulfónico (disponible a través de Riedel de Haan)  
 31,25 ml de Versa TL77, un ácido poliestirensulfónico (disponible a través de Alco Chemical)  
 10,4 g de citrato trisódico dihidrato,  
 2 ml de Acticide LA1206, un biocida (disponible a través de Thor) y  
 2,08 g de Polyox WSRN-750 (disponible a través de Union Carbide)  
 25 con agitación y se añadió adicionalmente agua desmineralizada hasta 1000 g.  
 El pH es entre 7,2 y 7,8.

30 Las planchas se imprimieron en una prensa de impresión Heidelberg GTO46, y se inició un trabajo de impresión usando tinta K+E Novavit 800 Skinex (marca comercial de BASF Drucksysteme GmbH) y una solución de mojado 3% PRIMA FS101 (marca comercial de Agfa) en isopropanol al 10%, una mantilla comprimible y papel offset. En la Tabla 5 se resumen los resultados.

35 Las planchas se evaluaron de acuerdo con la resolución más elevada de la imagen que se pudo obtener por impresión, es decir, según los puntos más pequeños que pudieron reproducirse en las impresiones. Si el punto más pequeño que puede reproducirse tiene un tamaño de entre un 1 y un 3 %, la resolución es alta, si el punto más pequeño que puede reproducirse tiene un tamaño de entre un 4 y un 15 %, la resolución es baja, y si el tamaño de punto del punto más pequeño que puede reproducirse es mayor que un 15 %, la resolución es muy baja. En los ejemplos de la invención, la resolución de la imagen es alta.

5 Si las áreas no expuestas no se eliminan lo suficientemente durante el procesamiento o si los compuestos que quedan sobre el sustrato son demasiado hidrófobos, se forma velo sobre las impresiones, es decir, las zonas sin imagen son receptoras de tinta y presentan densidad de fondo. Si se forma velo, no tiene sentido determinar la resolución de imagen. Por otra parte, si las áreas expuestas a modo de imagen presentan una mala adhesión al sustrato, se desgastarán fácilmente, lo cual dará como resultado imágenes de mala calidad o incluso que no haya ninguna imagen presente en las impresiones, por lo que tampoco tendrá sentido la determinación de la resolución de imagen. A la presente invención solo pertenecen aquellas planchas de impresión que son capaces de reproducir imágenes de alta resolución sin formación de velo.

10 Tabla 5: Resultados (procesamiento con goma).

EJEMPLO número	Precursor de plancha de impresión	Calidad de imagen (% de punto mínimo)
Ejemplo de la invención-01	PPP-09	Ninguna formación de velo Alta resolución (1 %)
Ejemplo de la invención-02	PPP-10	Ninguna formación de velo Alta resolución (2 %)
Ejemplo de la invención-03	PPP-11	Ninguna formación de velo Alta resolución (1 %)
Ejemplo de la invención-04	PPP-12	Ninguna formación de velo Alta resolución (2 %)
Ejemplo comparativo-01	PPP-01	Formación de velo
Ejemplo comparativo-02	PPP-02	Formación de velo
Ejemplo comparativo-03	PPP-03	Formación de velo
Ejemplo comparativo-04	PPP-04	Formación de velo
Ejemplo comparativo-05	PPP-05	Ninguna formación de velo Baja resolución (6 %)
Ejemplo comparativo-06	PPP-06	Ninguna formación de velo Baja resolución (6 %)
Ejemplo comparativo-07	PPP-07	Ninguna formación de velo Muy baja resolución (20 %)
Ejemplo comparativo-08	PPP-08	Ninguna imagen formada

15 Los Ejemplos de la invención 1 a 4 demuestran la formación de planchas de impresión de alta resolución obtenidas tras el procesamiento con una solución de goma sin formación de velo sobre las impresiones. Estas planchas comprenden un compuesto promotor de la adhesión y un segundo polímero en una capa intermedia (Ejemplos de la invención 1 y 2) o en la capa fotopolimerizable (Ejemplos de la invención 3 y 4).

20 En los Ejemplos comparativos 1 a 4 sólo hay un compuesto promotor de la adhesión presente en la capa intermedia (Ejemplos comparativos 1 y 2) o en la capa fotopolimerizable (Ejemplos comparativos 3 y 4), pero no hay segundo polímero presente. Para estas planchas, se observa formación de velo en las impresiones.

Si en la capa contigua no hay presente ningún compuesto promotor de la adhesión, se obtiene una resolución insuficiente, tal y como queda demostrado en los Ejemplos comparativos 5 a 7.

25 Si la cantidad del segundo polímero es demasiado grande, no se reproduce ninguna imagen (Ejemplo comparativo 8).

EJEMPLOS DE LA INVENCION 5 y 6.

30 En los Ejemplos de la invención 5 y 6, los precursores respectivos PPP-13 y PPP-14 se expusieron a modo de imagen a una densidad de energía de 150 mJ/cm<sup>2</sup> y luego se procesaron con Goma-1, tal y como se describe en el

Ejemplo de la invención 1.

5 La tirada de la plancha se comprobó sobre una prensa de impresión Sakurai Oliver 52 utilizando tinta K+E Novavit 800 Skinnex (marca comercial de BASF Drucksysteme GmbH) y la solución de mojado 4% Anchor Emerald Premium 3520 (marca comercial de ANCHOR), una mantilla comprimible y papel offset. En la Tabla 6 se resumen los resultados del ensayo de impresión.

Tabla 6: Resultados (tirada).

EJEMPLO número	Precursor de plancha de impresión	Resolución de imagen (% de punto mínimo reproducido sobre las impresiones para cada tirada)			
		1K	5K	10K	50K
Ejemplo de la invención-05	PPP-13	1-2 %	1%	1%	1%
Ejemplo de la invención-06	PPP-14	1 %	1%	1%	2%

10 En los Ejemplos de la invención 5 y 6, las planchas de impresión comprenden un compuesto promotor de la adhesión y un segundo polímero. Estos ejemplos demuestran que en una gran tirada de hasta 50.000 impresiones se reproducen imágenes de alta resolución (puntos de un 1% o 2%) y no hay formación de velo.

15 EJEMPLOS DE LA INVENCION 7 a 10 y EJEMPLOS COMPARATIVOS 9 a 16.

Los precursores PPP-01 a PPP-12 se expusieron mediante un láser infrarrojo Creo Trendsetter (830 nm, 200 lpi) a una densidad de energía de 150 mJ/cm<sup>2</sup>.

20 Las planchas expuestas se colocaron sobre una prensa de impresión Heidelberg GTO46 y se inició un trabajo de impresión usando tinta K+E Novavit 800 Skinnex (marca comercial de BASF Drucksysteme GmbH) y la solución de mojado 3% PRIMA FS101 (marca comercial de Agfa) en isopropanol 10%, una mantilla comprimible y papel offset. En la Tabla 7 se resumen los resultados.

25 Las planchas se evaluaron de acuerdo con la resolución más elevada de la imagen que se pudo obtener por impresión, es decir, según los puntos más pequeños que pudieron reproducirse en el 250.º papel impreso. Si el punto más pequeño que puede reproducirse tiene un tamaño de entre un 1 y un 3 %, la resolución es alta, si el punto más pequeño que puede reproducirse tiene un tamaño de entre un 4 y un 15 %, la resolución es baja, y si el tamaño de punto del punto más pequeño que puede reproducirse es mayor que un 15 %, la resolución es muy baja.

30 La limpieza se define como el número de impresiones que es necesario para obtener una densidad óptica (medida con un densitómetro GretagMacBeth D19C) sobre el papel impreso inferior a 0,005 en las áreas sin imagen; "<5" indica que se obtuvo una buena limpieza tras imprimir menos de 5 impresiones, mientras que ">250" indica una limpieza insuficiente, lo cual significa que el recubrimiento sobre las áreas sin imagen no se elimina por completo después de imprimir 250 impresiones o que los compuestos que quedan sobre el soporte hidrófilo en las áreas sin imagen son demasiado hidrófobos, lo cual se traduce en una formación de velo en las impresiones, es decir, las áreas sin imagen sonceptoras de tinta y presentan densidad de fondo. Si se forma velo, no tiene sentido determinar la resolución de imagen. Por otra parte, si las áreas expuestas a modo de imagen presentan una mala adhesión al sustrato, se desgastarán fácilmente, lo cual dará como resultado imágenes de mala calidad o incluso que no haya ninguna imagen presente en las impresiones, por lo que tampoco tendrá sentido la determinación de la resolución de imagen. A la presente invención solo pertenecen aquellas planchas de impresión que son capaces de reproducir imágenes de alta resolución sin formación de velo.

Tabla 7: Resultados (procesamiento en la prensa).

EJEMPLO número	Precursor de plancha de impresión	Limpieza	Calidad de imagen (% de punto mínimo)
Ejemplo de la invención-07	PPP-09	<5	Ninguna formación de velo Alta resolución (1 %)
Ejemplo de la invención-08	PPP-10	<5	Ninguna formación de velo Alta resolución (2 %)

Ejemplo de la invención-09	PPP-11	<5	Ninguna formación de velo Alta resolución (1 %)
Ejemplo de la invención-10	PPP-12	<5	Ninguna formación de velo Alta resolución (2 %)
Ejemplo comparativo-09	PPP-01	>250	Formación de velo
Ejemplo comparativo-10	PPP-02	>250	Formación de velo
Ejemplo comparativo-11	PPP-03	>250	Formación de velo
Ejemplo comparativo-12	PPP-04	>250	Formación de velo
Ejemplo comparativo-13	PPP-05	<5	Ninguna formación de velo Baja resolución (6 %)
Ejemplo comparativo-14	PPP-06	<5	Ninguna formación de velo Baja resolución (6 %)
Ejemplo comparativo-15	PPP-07	<5	Ninguna formación de velo Muy baja resolución (20 %)
Ejemplo comparativo-16	PPP-08	<5	Ninguna imagen formada

5 Los Ejemplos de la invención 7 a 10 demuestran la formación de planchas de impresión de una gran resolución obtenidas tras un procesamiento en prensa. Las planchas presentan una buena limpieza, es decir, el recubrimiento en las zonas no expuestas se elimina completamente del soporte en menos de 5 impresiones, y en las impresiones se representan puntos muy pequeños. Estas planchas comprenden un compuesto promotor de la adhesión y un segundo polímero en una capa intermedia (Ejemplos de la invención 7 y 8) o en la capa fotopolimerizable (Ejemplos de la invención 9 y 10).

10 En los Ejemplos comparativos 9 a 12 sólo hay un compuesto promotor de la adhesión presente en la capa intermedia (Ejemplos comparativos 9 y 10) o en la capa fotopolimerizable (Ejemplos comparativos 11 y 12), pero no hay segundo polímero presente. Para estas planchas, la limpieza sigue siendo insuficiente y se observa formación de velo en las impresiones, incluso tras 250 impresiones.

15 Si en la capa contigua no hay presente ningún compuesto promotor de la adhesión, se obtiene una resolución insuficiente, tal y como queda demostrado en los Ejemplos comparativos 13 a 15.

20 Si la cantidad del segundo polímero es demasiado grande, no se reproduce ninguna imagen (Ejemplo comparativo 16).

EJEMPLOS DE LA INVENCION 11 a 15 y EJEMPLOS COMPARATIVOS 17 a 19

Preparación de capas fotosensibles P-9 a P-16:

25 Las composiciones de recubrimiento para las capas fotosensibles P-9 a P-16 se prepararon mezclando los ingredientes que se especifican en la Tabla 8. Las soluciones resultantes se filtraron por un filtro con un tamaño de poro de 0,22 µm y luego se aplicaron sobre el soporte S-1 mediante un aplicador de barra con un ajuste de espesor húmedo de 10 µm. Después de recubrirlo, el recubrimiento se secó durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación. En la Tabla 8 se indican las cantidades resultantes aplicadas.

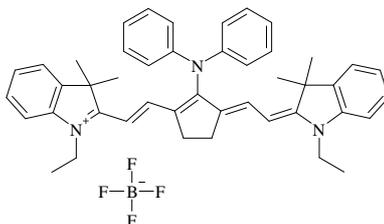
30 Tabla 8: composición de las soluciones de la capa fotosensible (cantidades en g) y pesos de recubrimiento seco (en g/m<sup>2</sup>).

INGREDIENTE	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	P-16
Dowanol PM (1) (g)	31,90	31,62	31,62	31,52	31,58	31,62	31,61	31,56

TBMPS (4) (g)	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180
ALCOTEX (2) (g)	3,035	3,035	3,035	3,035	3,035	3,035	3,035	3,035
HAc (8) (g)	0	0	0,065	0	0	0	0	0
HCl (9) (g)	0	0	0	0,176	0	0	0	0
HNO <sub>3</sub> (10) (g)	0	0	0	0	0,100	0	0	0
PTSA (11) (g)	0	0	0	0	0	0,200	0	0
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (12) (g)	0	0	0	0	0	0	0,0751	0
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (13) (g)	0	0	0	0	0	0	0	0,128
FST (5) (g)	1,620	1,620	1,620	1,620	1,620	1,620	1,620	1,620
Edaplan (6) (g)	0,303	0,303	0,303	0,303	0,303	0,303	0,303	0,303
Sipomer (7) (g)	0,639	0,639	0,639	0,639	0,639	0,639	0,639	0,639
Albritect (14) (g)	0	0,319	0,319	0,319	0,319	0,319	0,319	0,319
Tinte IR-02 (3) (g)	0,144	0,144	0,144	0,144	0,144	0,144	0,144	0,144
Peso de recubrimiento seco (g/m <sup>2</sup> )	0,83	0,83	0,85	0,85	0,85	0,88	0,85	0,85

(1), (2), (4) a (7), (14): véase la Tabla 2.  
(3) el tinte IR-02 tiene la siguiente estructura

5



(8) HAc es ácido acético.

(9) HCl es una solución acuosa al 37% en peso de ácido clorhídrico.

10 (10) HNO<sub>3</sub> es una solución acuosa al 65% en peso de ácido clorhídrico.

(11) PTSA es ácido para-toluenosulfónico.

(12) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> es una solución acuosa al 85% en peso de ácido fosfórico.

(13) H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> es una solución acuosa al 50% en peso de ácido difosfórico.

15 Preparación de la capa superficial OC-1:

La capa fotosensible se recubrió con una solución acuosa que tiene la composición que se define en la Tabla 3 mediante un aplicador de barra con un ajuste espesor húmedo ajustado a 20 µm y se secó a 110°C por 2 minutos. La capa superficial protectora OC-1 así formada tiene un peso de recubrimiento seco de 0,80 g/m<sup>2</sup>.

20

Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-15 a PPP-22.

Las composiciones de los precursores de plancha de impresión PPP-15 a PPP-22 se resumen en la Tabla 9. Durante la preparación de las soluciones de recubrimiento P-9 a P-16, los ingredientes que se indican en la Tabla 8 se mezclan en el mismo orden que se indica en la Tabla 8.

5 Los precursores de plancha de impresión se almacenan en un armario acondicionado a una humedad relativa del 80% a 28 °C durante 5 días.

Tabla 9: composición del precursor.

10

Precursor de plancha de impresión	Soporte de aluminio	Capa fotopolimerizable	Tipo de ácido	pKa ácido	Capa superficial
PPP-15	S-1	P-9	-	-	OC-1
PPP-16	S-1	P-10	-	-	OC-1
PPP-17	S-1	P-11	HAc	4,8	OC-1
PPP-18	S-1	P-12	HCl	-7	OC-1
PPP-19	S-1	P-13	HNO <sub>3</sub>	-1,4	OC-1
PPP-20	S-1	P-14	PTSA	-6,5	OC-1
PPP-21	S-1	P-15	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,2	OC-1
PPP-22	S-1	P-16	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,85	OC-1

Exposición

15 Los precursores de plancha de impresión se expusieron mediante un láser infrarrojo Creo Trendsetter (830 nm, 200 lpi) a una densidad de energía de 110 mJ/cm<sup>2</sup>.

Procesamiento

20 Los precursores de plancha de impresión se transfieren directamente a la prensa (es decir procesamiento en la prensa con solución de mojado y tinta durante el arranque del proceso de impresión), también denominado "Procesamiento en la prensa" en la Tabla 10, o se sometieron a un procesamiento fuera de prensa con Goma-1 en una procesadora CRF45 (tiempo de residencia de 30 s, a 21 °C), disponible a través de Agfa, para eliminar el recubrimiento del soporte en las áreas sin imagen, también denominado "procesamiento con goma" en la Tabla 10.

25 Impresión

30 Las planchas se utilizaron para imprimir sobre una prensa de impresión Heidelberg GTO46 y se inició un trabajo de impresión usando tinta K+E Novavit 800 Skinnex (marca comercial de BASF Drucksysteme GmbH) y la solución de mojado 3% PRIMA FS101 (marca comercial de Agfa) en isopropanol 10%, una mantilla comprimible y papel offset

35 En la Tabla 10 se resumen los resultados. Los precursores de plancha de impresión se indican en la Tabla 10 por tipo de soporte, capa fotopolimerizable y capa superficial que se han descrito anteriormente durante la preparación de estos precursores. La limpieza se mide en la prensa evaluando si las hojas impresas muestran formación de velo o no. La formación de velo se define como la propiedad aceptora de tinta en las áreas sin imagen que presentan densidad de fondo en las hojas impresas. La formación de velo es el resultado de una "limpieza" insuficiente, es decir, una eliminación insuficiente del recubrimiento en las zonas no expuestas durante el procesamiento, de manera que algunos componentes del recubrimiento permanecen sobre el sustrato, haciendo que la superficie del sustrato sea menos hidrófila, por lo que aumenta la propiedad aceptora de tinta. Alternativamente, la formación de velo es consecuencia de que la combinación de componentes adheridos al soporte, que no son limpiados por el  
40 procesamiento, no es lo suficientemente hidrófila.

Tabla 10: Resultados.

EJEMPLO	Precursor de plancha de impresión	Procesamiento	Limpieza (formación de velo)
Ejemplo comparativo 17	PPP-15	Procesamiento con goma	Formación de velo

Ejemplo comparativo 18	PPP-16	Procesamiento con goma	Formación de velo
Ejemplo comparativo 19	PPP-17	Procesamiento con goma	Formación de velo
Ejemplo de la INVENCIÓN 11	PPP-18	Procesamiento con goma	Ninguna formación de velo
Ejemplo de la INVENCIÓN 12	PPP-19	Procesamiento con goma	Ninguna formación de velo
Ejemplo de la INVENCIÓN 13	PPP-20	Procesamiento con goma	Ninguna formación de velo
Ejemplo de la INVENCIÓN 14	PPP-21	Procesamiento con goma	Ninguna formación de velo
Ejemplo de la INVENCIÓN 15	PPP-22	Procesamiento con goma	Ninguna formación de velo

5 Los Ejemplos de la invención 11 a 15 demuestran que los precursores de plancha de impresión que comprenden un ácido que tiene un valor de pKa de menos de 4, añadido a la solución de recubrimiento antes de añadir y mezclar el segundo polímero, y que se almacenan a una humedad relativa del 80% a 28°C durante 5 días, proporcionan planchas de impresión que no presentan ninguna formación de velo durante la impresión.

Se observa formación de velo en el caso de las planchas de impresión de los Ejemplos comparativos 17 a 19, en las que la capa fotopolimerizable no comprende un ácido o comprende un ácido que tiene un pKa > 4.

#### 10 EJEMPLO DE LA INVENCIÓN 16 y EJEMPLO COMPARATIVO 20

Preparación de capas fotosensibles P-17 y P-18:

15 Las composiciones de recubrimiento para las capas fotosensibles P-17 y P-18 se prepararon mezclando los ingredientes que se especifican en la Tabla 11 y en el orden que se indica en la Tabla 11. Las soluciones resultantes se filtraron por un filtro con un tamaño de poro de 0,22 µm y luego se aplicaron sobre el soporte S-1 mediante un aplicador de barra con un ajuste de espesor húmedo de 10 µm. Después de recubrirlo, el recubrimiento se secó durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación. En la Tabla 11 se indican las cantidades resultantes aplicadas.

20 Tabla 11: Composición de las soluciones de las capas fotosensibles (cantidades en g) y pesos de recubrimiento seco (en g/m<sup>2</sup>).

INGREDIENTE	P-17	P-18
MBT (5) (g)	0,070	0,070
Dowanol PM (1) (g)	26,33	26,33
HABI (4) (g)	0,150	0,150
Sensi-01 (3) (g)	0,172	0,172
ALCOTEX (2) (g)	2,530	2,530
HNO <sub>3</sub> (9) (g)	0	0,100
FST (6) (g)	1,363	1,363
Edaplan (7) (g)	0,253	0,253
Sipomer (8) (g)	0,532	0,532

Albritect (10) (g)	0,266	0,266
Peso de recubrimiento seco (g/m <sup>2</sup> )	0,87	0,89

(1) y (2): véase la Tabla 2.

(3) Sensi-01 es 1,4-di[3,5-dimetoxi,4-sec-butoxi-estiril]-benceno.

(4) HABI es 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-1,2-bisimidazol.

5 (5) MBT es 2-mercaptobenzotiazol.

(6) to (8): véase la Tabla 2.

(9) véase la Tabla 8.

10 Preparación de la capa superficial OC-1:

La capa fotosensible se recubrió con una solución acuosa que tiene la composición que se define en la Tabla 3 mediante un aplicador de barra con un ajuste de espesor húmedo de 40 µm y se secó a 110°C durante 2 minutos. La capa superficial protectora OC-1 así formada tiene un peso de recubrimiento seco de 1,60 g/m<sup>2</sup>.

15 Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-23 y PPP-24.

Las composiciones de los precursores de plancha de impresión PPP-23 a PPP-24 se resumen en la Tabla 12.

20 Los precursores de plancha de impresión se almacenaron en un armario acondicionado a una humedad relativa del 80% a 28°C durante 5 días.

Tabla 12: composición del precursor.

Precursor de plancha de impresión	Soporte de aluminio	Capa fotopolimerizable	Tipo de ácido	pKa ácido	Capa superficial
PPP-23	S-1	P-17	-	-	OC-1
PPP-24	S-1	P-18	HNO <sub>3</sub>	-1,4	OC-1

25 Exposición

Los precursores de plancha de impresión se expusieron a 40 µJ/cm<sup>2</sup> mediante una filmadora de planchas violeta Advantage DL, comercialmente disponible a través de Agfa Graphics NV, equipada con un láser violeta 410 nm.

30 Procesamiento

Los precursores de plancha de impresión se sometieron a un procesamiento fuera de prensa con Goma-1 en una procesadora CRF45 (tiempo de residencia de 30 s, a 21°C), disponible a través de Agfa, para eliminar el recubrimiento del soporte en las áreas sin imagen, también denominado "procesamiento con goma" en la Tabla 13.

35 Impresión

Las planchas se utilizaron para imprimir sobre una prensa de impresión Heidelberg GTO46 y se inició un trabajo de impresión usando tinta K+E Novavit 800 Skinnex (marca comercial de BASF Drucksysteme GmbH) y la solución de mojado 3% PRIMA FS101 (marca comercial de Agfa) en isopropanol 10%, una mantilla comprimible y papel offset.

40 En la Tabla 13 se resumen los resultados.

Tabla 13: Resultados

45

Ejemplo	Precursor de plancha de impresión	Procesamiento	Limpieza (formación de velo)
Ejemplo comparativo 20	PPP-17	Procesamiento con goma	Formación de velo

Ejemplo de la invención 16	PPP-18	Procesamiento con goma	Ninguna formación de velo
----------------------------	--------	------------------------	---------------------------

El Ejemplo de la INVENCION 16 demuestra que el precursor de plancha de impresión que comprende un ácido que tiene un valor de pKa de menos de 4, añadido a la solución de recubrimiento antes de añadir y mezclar el segundo polímero, y que se almacena a una humedad relativa del 80 a 28°C durante 5 días proporciona una plancha de impresión que no presenta ninguna formación de velo durante la impresión.

Se observa formación de velo para las planchas de impresión del Ejemplo comparativo 20, en las que la capa fotopolimerizable no comprende un ácido que tiene un pKa < 4.

EJEMPLOS DE LA INVENCION 17 to 24 y EJEMPLO COMPARATIVO 21.

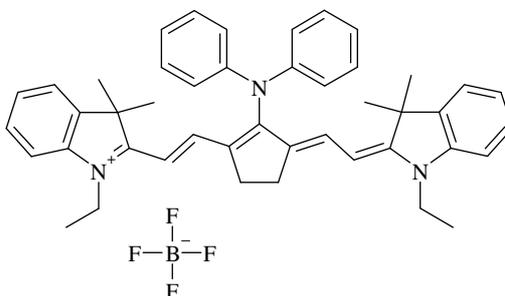
Preparación de las capas fotosensibles P-18 a P-26:

Las composiciones de recubrimiento para las capas fotosensibles P-18 a P-26 se prepararon mezclando los ingredientes que se especifican en las Tablas 14 y 15. Se recubrió un soporte S-1 con las soluciones resultantes mediante un aplicador de barra con un ajuste de espesor húmedo de 20 µm. Después de recubrirlo, el recubrimiento se secó durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación. En las Tablas 14 y 15 se indican las cantidades resultantes aplicadas.

Tabla 14: Composiciones de las soluciones de la capa fotosensible (cantidades en g) y peso de recubrimiento seco (en g/m<sup>2</sup>).

INGREDIENTE	P-18	P-19	P-20	P-21	P-22
ALCOTEX (1) (g)	2,416	2,416	2,416	2,416	2,416
Tinte IR-02 (2) (g)	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072
TBMPS (3) (g)	0,177	0,177	0,177	0,177	0,177
FST (4) (g)	0,810	0,810	0,810	0,810	0,810
Edaplan (5) (g)	0,299	0,299	0,299	0,299	0,299
Sipomer (6) (g)	0,319	0,319	0,319	0,319	0,319
Isopropanol (g)	10,404	10,404	10,404	10,404	10,404
PAA-01 (7) (g)	0,480				
PAA-02 (8) (g)		0,480			
PAA-03 (9) (g)			0,480		
PAA-04 (10) (g)				0,480	
PAA-05 (11) (g)					0,480
Dowanol PM (g)	20,808	20,808	20,808	20,808	20,808
Peso de recubrimiento seco (g/m <sup>2</sup> )	1,066	1,066	1,066	1,066	1,066

- (1) y (3) a (6): véase las tablas anteriores.  
 (2) el tinte IR-02 tiene la siguiente estructura:

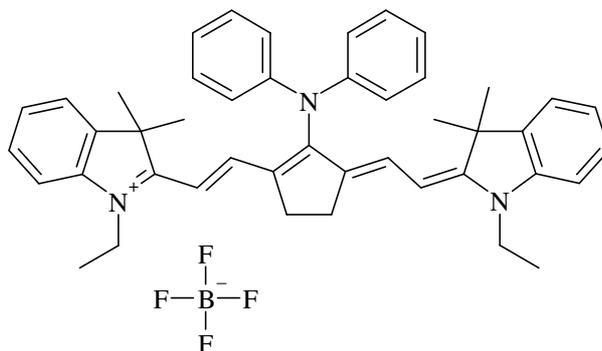


- 5  
 (7) PAA-01 representa una solución acuosa al 5% en peso de Acumer 1050, un ácido poliacrílico, Mw = 2150, disponible como una solución acuosa al 48% a través de Rohm y Haas.  
 (8) PAA-02 representa una solución acuosa al 5% en peso de Acumer 1100, un ácido poliacrílico, Mw = 4500, disponible como una solución acuosa al 48% a través de Rohm y Haas.  
 10 (9) PAA-03 representa una solución acuosa al 5% en peso de Bevaloid 6777, un ácido poliacrílico, Mw = 4500, disponible como una solución acuosa al 50% a través de Kemira.  
 (10) PAA-04 representa una solución acuosa al 5% en peso de MMY-10S un ácido poliacrílico, Mw = 16506, Mn = 4491, disponible como una solución acuosa al 36% a través de NIPPON YUNYAKU.  
 15 (11) PAA-05 representa una solución acuosa al 5% en peso de MMY-10P un ácido poliacrílico, Mw = 22646, Mn = 5423, disponible como un polvo a través de NIPPON YUNYAKU.

Tabla 15: Composiciones de las soluciones de la capa fotosensible (cantidades en g) y peso de recubrimiento seco (in g/m<sup>2</sup>).

INGREDIENTE	P-23	P-24	P-25	P-26
ALCOTEX (1) (g)	2,416	2,416	2,416	2,416
Tinte IR-02 (2) (g)	0,072	0,072	0,072	0,072
TBMPS (3) (g)	0,177	0,177	0,177	0,177
FST (4) (g)	0,810	0,810	0,810	0,810
Edaplan (5) (g)	0,299	0,299	0,299	0,299
Sipomer (6) (g)	0,319	0,319	0,319	0,319
Isopropanol (g)	10,404	10,404	10,404	10,404
PAA-06 (12) (g)	0,480			
PAA-07 (13) (g)		0,480		
PAA-08 (14) (g)			0,480	
Dowanol PM (g)	20,808	20,808	20,808	20,808
Peso de recubrimiento seco (g/m <sup>2</sup> )	1,066	1,066	1,066	1,066

- 20  
 (1) y (3) a (6) y (8): véase las tablas anteriores.  
 (2) el tinte IR-02 tiene la siguiente estructura:



- (12) PAA-06 representa una solución acuosa al 5% en peso de Sokalan CP12S, un copolímero de ácido acrílico y ácido maleico, Mw = 3000, disponible como una solución acuosa al 50% a través de BASF.
- (13) PAA-07 representa una solución acuosa al 5% en peso de Aqualic HL415, un ácido poliacrílico, disponible como una solución acuosa al 40% a través de Nippon Shokubai.
- (14) PAA-08 representa una solución acuosa al 5% en peso de MMY-10SL, un ácido poliacrílico, disponible como una solución acuosa al 39% a través de NIPPON YUNYAKU.

Preparación de la capa superficial OC-1:

La capa fotosensible se recubrió con una solución acuosa que tiene la composición que se define en la Tabla 3 y se secó a 110°C durante 2 minutos. La capa superficial protectora OC-1 así formada tiene un espesor seco o peso de recubrimiento seco de 0,80 g/m<sup>2</sup>.

Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-25 a PPP-33.

Las composiciones de los precursores de plancha de impresión PPP-25 a PPP-33 se resumen en la Tabla 16.

Los precursores PPP-01 a PPP-09 se almacenaron en un armario acondicionado a una humedad relativa del 80% a 30°C durante 5 días.

Tabla 16: composición del precursor.

Precursor de plancha de impresión	Soporte de aluminio	Capa fotopolimerizable	Capa superficial
PPP-25	S-1	P-18	OC-1
PPP-26	S-1	P-19	OC-1
PPP-27	S-1	P-20	OC-1
PPP-28	S-1	P-21	OC-1
PPP-29	S-1	P-22	OC-1
PPP-30	S-1	P-23	OC-1
PPP-31	S-1	P-24	OC-1
PPP-32	S-1	P-25	OC-1
PPP-33	S-1	P-26	OC-1

Exposición

Los precursores de plancha de impresión se expusieron mediante un láser infrarrojo Creo Trendsetter (830 nm, 200 lpi) a una densidad de energía de 130 mJ/cm<sup>2</sup>.

Procesamiento

Los precursores de planchas expuestos se sometieron a un procesamiento con Goma-1 en una procesadora CRF45

(tiempo de residencia de 30 s, a 21 °C), disponible a través de Agfa, para eliminar el recubrimiento del soporte en las áreas sin imagen.

Impresión

5 Las planchas se utilizaron para imprimir sobre una prensa de impresión Heidelberg GTO-52Dg y se inició un trabajo de impresión usando tinta K+E800 y la solución de mojado 3% PRIMA FS303 (Agfa) + isopropanol 10%, una mantilla comprimible y papel offset. En este caso se utilizó un método de arranque crítico, según el cual primero se imprimieron hasta 250 hojas con la plancha en condiciones normales, se desacopló la tinta y se siguió imprimiendo para que la tinta restante se transfiriese de las áreas con imagen al papel. A continuación, se paró la prensa y se secó la plancha con aire comprimido. Pasados 2 minutos, los rodillos entintadores se pusieron en contacto con la plancha y se les dio 10 vueltas antes de acoplar los rodillos humectadores (rearranque solo con tinta). Se evaluó la 50ª hoja impresa.

15 En la Tabla 17 se resumen los resultados.

20 Las planchas se evaluaron de acuerdo con la resolución más elevada de la imagen que se pudo obtener por impresión, es decir, según los puntos más pequeños que pudieron reproducirse en las impresiones. Si el punto más pequeño que puede reproducirse tiene un tamaño de entre un 1 y un 3 %, la resolución es alta, si el punto más pequeño que puede reproducirse tiene un tamaño de entre un 4 y un 15 %, la resolución es baja, y si el tamaño de punto del punto más pequeño que puede reproducirse es mayor que un 15 %, la resolución es muy baja. En los ejemplos de la invención, la resolución de la imagen es alta.

25 Si las áreas no expuestas no se eliminan lo suficientemente durante el procesamiento o si los compuestos que quedan sobre el sustrato son demasiado hidrófobos, se forma velo sobre las impresiones, es decir, las zonas sin imagen son receptoras de tinta y presentan densidad de fondo. Si se forma velo, no tiene sentido determinar la resolución de imagen. A la presente invención solo pertenecen aquellas planchas de impresión que son capaces de reproducir imágenes de alta resolución sin formación de velo.

30 Tabla 17: Resultados.

EJEMPLO número	Precursor de plancha de impresión	Calidad de imagen (% de punto mínimo)
Ejemplo de la invención-17	PPP-25	Ninguna formación de velo Alta resolución (1 %)
Ejemplo de la invención-18	PPP-26	Ninguna formación de velo Alta resolución (1 %)
Ejemplo de la invención-19	PPP-27	Ninguna formación de velo Alta resolución (1 %)
Ejemplo de la invención-20	PPP-28	Ninguna formación de velo Alta resolución (1 %)
Ejemplo de la invención-21	PPP-29	Ninguna formación de velo Alta resolución (1 %)
Ejemplo de la invención-22	PPP-30	Ninguna formación de velo Alta resolución (1 %)
Ejemplo de la invención-23	PPP-31	Ninguna formación de velo Alta resolución (1 %)
Ejemplo de la invención-24	PPP-32	Ninguna formación de velo Alta resolución (1 %)
Ejemplo comparativo-21	PPP-33	Fuerte formación de velo

EJEMPLO DE LA INVENCIÓN 25 y EJEMPLO COMPARATIVO 22.

35 Preparación de las capas fotosensibles P-27 y P-28:

Las composiciones de recubrimiento para la capa fotosensible P-27 y P-28 se prepararon mezclando los ingredientes que se especifican en la Tabla 18. Durante la preparación de las soluciones de recubrimiento P-27 y P-28, primero se añadieron TBMPS y Alcotex a la mezcla de Dowanol PM e isopropanol y luego se añadió ácido

5-sulfosalicílico. Por último, se añadieron los demás ingredientes. Se recubrió un soporte S-1 con las soluciones resultantes mediante un aplicador de barra con un ajuste de espesor húmedo de 20 µm. Después de recubrirlo, el recubrimiento se secó durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación. En la Tabla 18 se indican las cantidades resultantes aplicadas.

5 Tabla 18: composición de las soluciones de la capa fotosensible (cantidades en g) y pesos de recubrimiento seco (en g/m<sup>2</sup>).

INGREDIENTE	P-27	P-28
ALCOTEX (1) (g)	2,416	2,416
Tinte IR-02 (2) (g)	0,072	0,072
TBMPs (3) (g)	0,177	0,177
FST (4) (g)	0,810	0,810
Edaplan (5) (g)	0,299	0,299
Sipomer (6) (g)	0,319	0,319
Isopropanol (g)	10,492	10,492
Albritect (7) (g)	0,161	0,161
Dowanol PM (8) (g)	20,984	20,984
Ácido 5-sulfosalicílico (9) (g)	0,053	-
Peso de recubrimiento seco (g/m <sup>2</sup> )	1,085	1,058

- 10 (1) a (6) y (8): véase la Tabla 15.  
 (7) Albritect CP30 es una solución acuosa al 5% en peso de un copolímero de ácido acrílico y ácido vinilfosfónico (70:30), comercialmente disponible a través de Rhodia.  
 (9) Dihidrato de ácido 5-sulfosalicílico, pKa1 = aproximadamente -6, comercialmente disponible a través de Acros.

15 Preparación de la capa superficial OC-1:  
 La capa fotosensible se recubrió con una solución acuosa que tiene la composición que se define en la Tabla 3 y se secó a 110°C durante 2 minutos. La capa superficial protectora OC-1 así formada tiene un espesor seco o peso de recubrimiento seco de 0,80 g/m<sup>2</sup>.

20 Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-34 y PPP-35.  
 Las composiciones de los precursores de plancha de impresión PPP-34 y PPP-35 se resumen en la Tabla 19.

25 Los precursores de plancha de impresión se almacenaron en un armario acondicionado a una humedad relativa del 80% a 30°C durante 5 días.

Tabla 19: composición del precursor.

Precursor de plancha de impresión	Soporte de aluminio	Capa fotopolimerizable	Capa superficial
PPP-34	S-1	P-27	OC-1
PPP-35	S-1	P-28	OC-1

Exposición

Los precursores de plancha de impresión se expusieron mediante un láser infrarrojo Creo Trendsetter (830 nm, 200 lpi) a una densidad de energía de 130 mJ/cm<sup>2</sup>.

5

Procesamiento

Los precursores de plancha expuestos se sometieron a un procesamiento con Goma-1 en una procesadora CRF45 (tiempo de residencia de 30 s, a 21 °C), disponible a través de Agfa, para eliminar el recubrimiento del soporte en las áreas sin imagen.

10

Impresión

Las planchas se utilizaron para imprimir sobre una prensa de impresión Heidelberg GTO-52Dg y se inició un trabajo de impresión usando tinta K+E800 y la solución de mojado 3% PRIMA FS303 (Agfa) + isopropanol 10%, una mantilla comprimible y papel offset. En este caso se utilizó un método de arranque crítico, según el cual primero se imprimieron hasta 250 hojas con la plancha en condiciones normales, se desacopló la tinta y se siguió imprimiendo para que la tinta restante se transfiriese de las áreas con imagen al papel. A continuación, se paró la prensa y se secó la plancha con aire comprimido. Pasados 2 minutos, los rodillos entintadores se pusieron en contacto con la plancha y se les dio 10 vueltas antes de acoplar los rodillos humectadores (rearranque solo con tinta). Se evaluó la 50ª hoja impresa.

15

20

En la Tabla 20 se resumen los resultados. La limpieza se mide en la prensa evaluando si las hojas impresas muestran formación de velo o no. La formación de velo se define como la propiedad aceptora de tinta en las áreas sin imagen que presentan densidad de fondo en las hojas impresas. Si las áreas no expuestas no se eliminan lo suficientemente durante el procesamiento o si los compuestos que quedan sobre el sustrato son demasiado hidrófobos, se forma velo sobre las impresiones, es decir, las zonas sin imagen sonceptoras de tinta y presentan densidad de fondo.

25

30 Tabla 20: Resultados.

EJEMPLO	Precursor de plancha de impresión	Limpieza (formación de velo)	Calidad de imagen
Ejemplo de la invención 25	PPP-34	Ninguna formación de velo	Alta resolución (2%)
Ejemplo comparativo 22	PPP-35	Fuerte formación de velo	/

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de:
  - a) proporcionar un precursor de una plancha de impresión litográfica que comprende un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto de una capa hidrófila, y un recubrimiento aplicado sobre dicho soporte, comprendiendo dicho recubrimiento (i) una capa fotopolimerizable contigua que tiene una composición fotopolimerizable, o (ii) una capa intermedia contigua y una capa fotopolimerizable aplicada sobre dicha capa intermedia y que tiene una composición fotopolimerizable, en el que dicha composición fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable, un iniciador de polimerización y un primer polímero,
  - b) exponer a modo de imagen dicho recubrimiento,
  - c) opcionalmente calentar el precursor,
  - d) revelar el precursor tratando el recubrimiento del precursor con una solución de engomado o colocando el precursor expuesto sobre un cilindro portaplancha de una prensa de impresión litográfica y haciendo girar el cilindro portaplancha mientras se suministra/n solución de mojado y/o tinta al recubrimiento,
 en el que la capa fotopolimerizable contigua o la capa intermedia contigua comprende además (1) un compuesto promotor de la adhesión que es un compuesto no polimérico que contiene un grupo que comprende un enlace etilénicamente insaturado y un grupo seleccionado de un grupo fosfato, un grupo fosfonato y un grupo trialcoxisilano, y (2) un segundo polímero que comprende al menos el 1% mol de una primera unidad monomérica que tiene un grupo fosfato, un grupo fosfonato, un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido sulfónico, un grupo fenólico, un grupo trialcoxisilano, un grupo amonio o un grupo fosfonio y al menos el 30% mol de una segunda unidad monomérica que tiene un grupo hidrófilo, en el que la cantidad de dicho compuesto promotor de la adhesión es superior a la cantidad del segundo polímero, con la condición de que, si la capa contigua es la capa fotopolimerizable, la cantidad de dicho segundo polímero en la capa fotopolimerizable sea de al menos el 0,01% en peso y inferior al 5% en peso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cantidad del primer polímero en la capa fotopolimerizable se encuentra entre el 10% en peso y el 90% en peso con respecto al peso total de los componentes no volátiles de la composición.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el grupo que comprende un enlace etilénicamente insaturado es un grupo (met)acrilato.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, si la capa contigua es la capa fotopolimerizable, la capa fotopolimerizable contigua contiene el compuesto promotor de la adhesión en una cantidad entre el 1% en peso y el 50% en peso con respecto a los componentes no volátiles de la capa fotopolimerizable.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, si la capa contigua es la capa fotopolimerizable, la capa fotopolimerizable contiene además un ácido que tiene un valor de pKa de menos de 4.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el ácido es un ácido inorgánico o un ácido sulfónico orgánico.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en el que el ácido se selecciona de la lista que consta de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido difosfórico, ácido hipofosfórico, ácido trifosfórico y un ácido aril- o heteroarilsulfónico opcionalmente sustituido.
8. Precursor de plancha de impresión litográfica que comprende
  - un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto de una capa hidrófila, y
  - un recubrimiento aplicado sobre dicho soporte, comprendiendo dicho recubrimiento (i) una capa fotopolimerizable contigua que tiene una composición fotopolimerizable, o (ii) una capa intermedia contigua y una capa fotopolimerizable aplicada sobre dicha capa intermedia y que tiene una composición fotopolimerizable, en el que dicha composición fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable, un iniciador de polimerización y un primer polímero,
 en el que la capa fotopolimerizable contigua o la capa intermedia contigua comprende además (1) un compuesto promotor de la adhesión que es un compuesto no polimérico que contiene un grupo que comprende un enlace etilénicamente insaturado y un grupo seleccionado de un grupo fosfato, un grupo fosfonato y un grupo trialcoxisilano, y (2) un segundo polímero que comprende al menos el 1% mol de una primera unidad monomérica que tiene un grupo fosfato, un grupo fosfonato, un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido sulfónico, un grupo fenólico, un grupo trialcoxisilano, un grupo amonio o un grupo fosfonio y al menos el 30% mol de una segunda unidad monomérica que tiene un grupo hidrófilo, en el que la cantidad de dicho compuesto promotor de la adhesión es superior a la cantidad del segundo

- polímero,  
con la condición de que, si la capa contigua es la capa fotopolimerizable, la cantidad de dicho segundo polímero en la capa fotopolimerizable sea de al menos el 0,01% en peso y inferior al 5% en peso, y en el que la capa de recubrimiento fotopolimerizable se puede eliminar aplicando una solución de goma y opcionalmente cepillando el precursor o colocando el precursor sobre un cilindro portaplancha de una prensa de impresión litográfica y haciendo girar el cilindro portaplancha mientras se suministra/n solución de mojado y/o tinta a la capa de recubrimiento.
- 5
9. Precursor de plancha de impresión según la reivindicación 8, en el que, si la capa contigua es la capa fotopolimerizable, dicha capa fotopolimerizable contiene además un ácido que tiene un valor de pKa de menos de 4.
- 10
10. Precursor de plancha de impresión según la reivindicación 9, en el que el ácido es un ácido inorgánico o un ácido sulfónico orgánico.
- 15
11. Precursor de plancha de impresión según una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en el que el ácido se selecciona de la lista que consta de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido difosfórico, ácido hipofosfórico, ácido trifosfórico y un ácido aril- o heteroarilsulfónico opcionalmente sustituido.
- 20
12. Precursor de plancha de impresión litográfica según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que la cantidad del primer polímero en la capa fotopolimerizable se encuentra entre el 10% en peso y el 90% en peso con respecto al peso total de los componentes no volátiles de la composición.
- 25
13. Procedimiento para fabricar un precursor de plancha de impresión litográfica tal y como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, en el que la capa contigua es la capa fotopolimerizable, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 30
- 1) proporcionar un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto de una capa hidrófila,  
2) preparar una solución de recubrimiento fotopolimerizable añadiendo y mezclando ingredientes a un disolvente o una mezcla de disolventes, comprendiendo dicha solución los siguientes ingredientes:
- 35
- un compuesto polimerizable,
  - un iniciador de polimerización,
  - un primer polímero,
  - un compuesto promotor de la adhesión tal y como se define en la reivindicación 1,
  - un segundo polímero tal y como se define en la reivindicación 1, y
  - un ácido que tiene un valor de pKa de menos de 4,
- 40
- 3) formar una capa de recubrimiento fotopolimerizable recubriendo la superficie hidrófila o la capa hidrófila del soporte con dicha solución de recubrimiento fotopolimerizable,  
en el que la cantidad del compuesto promotor de la adhesión es superior a la cantidad del segundo polímero,  
en el que la cantidad del segundo polímero en la capa fotopolimerizable es de al menos el 0,01% en peso y inferior al 5% en peso,  
en el que la capa de recubrimiento fotopolimerizable se puede eliminar aplicando una solución de goma y opcionalmente cepillando el precursor o colocando el precursor sobre un cilindro portaplancha de una prensa de impresión litográfica y haciendo girar el cilindro portaplancha mientras se suministra/n solución de mojado y/o tinta a la capa de recubrimiento, y
- 45
- en el que, durante la preparación de la solución de recubrimiento en el paso 2), los ingredientes se añaden y se mezclan en un orden según el cual, antes de añadirse y mezclarse dicho segundo polímero, primero se añade y se mezcla dicho ácido.
- 50
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el ácido se selecciona de la lista que consta de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido difosfórico, ácido hipofosfórico, ácido trifosfórico y un ácido aril- o heteroarilsulfónico opcionalmente sustituido.
- 55
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 13 o 14, en el que la cantidad del primer polímero en la capa fotopolimerizable se encuentra entre el 10% en peso y el 90% en peso con respecto al peso total de los componentes no volátiles de la composición.