



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 321 205**

51 Int. Cl.:
G03F 7/32 (2006.01)
G03F 7/09 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05110915 .5**
96 Fecha de presentación : **18.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1788450**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.05.2007**

54 Título: **Método para fabricar una plancha de impresión litográfica.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.06.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.06.2009

73 Titular/es: **Agfa Graphics N.V.**
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

72 Inventor/es: **Van Damme, Marc**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 321 205 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para fabricar una plancha de impresión litográfica.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para hacer una plancha de impresión litográfica en el que un precursor de plancha de impresión de fotopolímero negativo se expone en forma de imagen, se lava en una estación de prelavado, por lo que se quita al menos parte de la capa superior, y posteriormente se revela con una solución de goma en una
10 estación de engomado por lo que la plancha se revela y engoma en un solo paso.

Antecedentes de la invención

En impresión litográfica, se monta el denominado maestro de impresión, tal como una plancha de impresión, en
15 un cilindro de la prensa de imprimir. El maestro lleva una imagen litográfica en su superficie y se obtiene una copia impresa aplicando tinta a dicha imagen y transfiriendo posteriormente la tinta del maestro sobre un material receptor, que es típicamente papel. En la denominada impresión litográfica “húmeda” convencional se suministra tinta así como una solución fuente acuosa (también llamada líquido tampón) a la imagen litográfica que consta de zonas oleofílicas (o hidrófobas, es decir, de recepción de tinta y repulsión de agua) así como de zonas hidrófilas (u oleofóbicas, es decir,
20 de aceptación de agua y repulsión de tinta). En la denominada impresión “driográfica”, la imagen litográfica consta de zonas de recepción de tinta y adhesión de tinta (repulsión de tinta) y durante la impresión driográfica solamente se suministra tinta al maestro.

Los másters de impresión se obtienen generalmente por el método denominado ordenador a película (CtF), donde se realizan digitalmente varios pasos pre-prensa tales como selección de tipos, exploración, separación de colores, tamizado, rechazo, maquetación e imposición y cada selección de color es transferida a película de artes gráficas usando una filmadora. Después del procesado, la película puede ser usada como una máscara para la exposición de un material de formación de imágenes llamado precursor de plancha, y, después del procesado de plancha, se obtiene una plancha de impresión que puede ser usada como un maestro. Desde aproximadamente 1995, el denominado método
30 de “ordenador a plancha” (CtP) ha ganado mucho interés. Este método, también llamado “directo a plancha”, evita la creación de la película porque el documento digital es transferido directamente a un precursor de plancha de impresión por medio de la denominada filmadora. Un precursor de plancha de impresión para CtP se denomina a menudo una plancha digital.

Las planchas digitales se pueden dividir aproximadamente en tres categorías: (i) planchas de plata, que trabajan según el mecanismo de transferencia por difusión de sal de plata; (ii) planchas fotopoliméricas que contienen una composición fotopolimerizable que endurece a la exposición a la luz y (iii) planchas térmicas cuyo mecanismo de formación de imágenes es disparado por calor o por conversión de luz a 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, la longitud de onda es del rango de entre 450 y 750 nm), para luz violeta (es decir, la longitud de onda es del rango de entre 350 y 450 nm) o para luz infrarroja (es decir, un rango de longitud de onda de entre 750 y 1500 nm). Cada vez se usan más las fuentes láser para exponer un precursor de plancha de impresión que está sensibilizado a una longitud de onda láser correspondiente. Se puede usar típicamente un láser Ar (488 nm) o un láser FD-YAG (532 nm) para exponer una plancha fotopolimérica sensibilizada a luz visible. La disponibilidad a gran escala de diodos láser azul o violeta de bajo costo, originalmente desarrollado para almacenamiento de datos por medio de DVD, ha permitido la producción de aparatos para producir planchas que operan a una longitud de onda más corta. Más específicamente, se han realizado láseres semiconductores que emiten a 350 a 450 nm usando un material InGaN. También se puede usar un diodo láser infrarrojo que emite a alrededor de 830 nm o un láser Nd-YAG que emite a alrededor de 1060 nm.
45

Típicamente, un precursor de plancha fotopolimérica incluye un soporte, un recubrimiento fotopolimerizable y un recubrimiento superior. El recubrimiento fotopolimerizable incluye un compuesto polimerizable, un iniciador de polimerización y un ligante y el recubrimiento superior incluye generalmente ligante de alcohol polivinílico para impedir la penetración de oxígeno en el recubrimiento. A la exposición en forma de imagen, los radicales libres formados por el iniciador no son templados por el oxígeno y pueden iniciar el entrecruzamiento y/o la polimerización del compuesto polimerizable, dando lugar a endurecimiento o curado de las zonas expuestas. El precursor expuesto es procesado generalmente en revelador alcalino que tiene un pH > 10, por lo que, al lado del recubrimiento fotopolimerizable en las zonas no expuestas, también el recubrimiento superior del precursor es solubilizado en la solución de revelado. US2004/0131974 describe un método para hacer tal plancha de impresión litográfica por lo que, después de la exposición en forma de imagen, el recubrimiento superior se quita con agua en un paso de prelavado, dando lugar a una reducción de la formación de lodo en la solución alcalina de revelado y por ello se evita la tinción en las porciones sin imagen.
60

Actualmente, la mayor parte de las planchas litográficas comerciales requieren un proceso de engomado adicional después del revelado de las planchas expuestas y antes de ponerlas en la prensa, con el fin de proteger la plancha contra la contaminación, por ejemplo por oxidación, huellas dactilares, grasas, aceite o polvo, o contra el daño, por ejemplo por rayas durante el manejo de la plancha. Dicho paso de engomado adicional no es conveniente para el usuario final, porque es un paso lento y requiere una estación de engomado adicional.
65

ES 2 321 205 T3

WO 02/101 469 describe un método de procesar un elemento representable útil como precursor de plancha de impresión litográfica revelable-alcalino donde el elemento se revela y engoma con una solución acuosa de engomado de revelado alcalino incluyendo un compuesto polihidroxi soluble en agua que tiene una estructura específica.

5 EP 1 342 568 describe un método para hacer una plancha de impresión litográfica termosensible donde el precursor calentado en forma de imagen, incluyendo un recubrimiento de partículas poliméricas termoplásticas hidrófobas que coalescen al calentarse, se revela con una solución de goma. Una realización práctica de este tipo de planchas de impresión lo introdujo Agfa bajo la denominación comercial Azura.

10 En US 6.027.857, US 6.171.735, US 6.420.089, US 6.071.675, US 6.245.481, US 6.387.595, US 6.482.571, US 6.576.401 y US 6.548.222 se describe un método para preparar una plancha de impresión litográfica donde una plancha fotopolimérica, después de la exposición en forma de imagen, se monta en una prensa y se procesa en prensa aplicando tinta y fuente para quitar las zonas no expuestas del soporte. También US 2003/16577 y US 2004/13968 describen un
15 método donde una plancha incluyendo una capa fotopolimerizable puede ser procesada en un procesado en prensa con fuente y tinta o con un revelador acuoso no alcalino. También se puede añadir al precursor de plancha de imprimir un compuesto promotor de adhesión para mejorar la revelabilidad del procesado en prensa y para mejorar la durabilidad de la plancha en el proceso de impresión. Típicamente, estos compuestos tienen un enlace etilénicamente insaturado y un grupo funcional capaz de adsorción a la superficie del soporte. Se puede usar otros compuestos y polímeros como compuesto promotor de adhesión. El compuesto puede estar presente en la capa fotopolimerizable o en una
20 capa intermedia entre el soporte y la capa fotopolimerizable como se describe en EP 851 299, EP 1 091 251, US 2004/214105, EP 1 491 356, US 2005/39620, EP 1 495 866, EP 1 500 498, EP 1 520 694 y EP 1 557 262.

Un primer problema asociado con el procesado en prensa de tales planchas de impresión fotopoliméricas es la falta de estabilidad a la luz del día, es decir, la imagen no es estable antes del procesado y, por lo tanto, la plancha expuesta
25 tiene que ser procesada dentro de un corto período de tiempo después de la exposición. Sin embargo, dado que el procesado en prensa no es posible durante una tarea de impresión, el usuario final debe esperar hasta que se haya terminado la tarea de impresión anterior antes de que la plancha expuesta pueda ser montada en la prensa y procesada. Como resultado, la exposición de la plancha para la tarea de impresión siguiente se debe retardar hasta antes de la terminación de la tarea de impresión anterior, con el fin de evitar que la plancha no procesada quede afectada por
30 la luz ambiente. Alternativamente, la plancha expuesta se debe mantener en condiciones inactivas, pero esto de nuevo reduce la facilidad de uso y la conveniencia que están asociadas normalmente, por ejemplo, con las planchas fotopoliméricas sensibles al violeta e infrarrojo.

Un segundo problema que queda por resolver en la técnica anterior acerca de planchas fotopoliméricas procesables
35 en prensa es la falta de una imagen visible entre exposición y procesado. Aunque es conocido añadir un colorante al recubrimiento fotosensible, con el fin de obtener una imagen visible después de la extracción de las zonas no expuestas del recubrimiento por el procesado, esto no permite distinguir una plancha expuesta de una plancha no expuesta inmediatamente después de la exposición en forma de imagen, aunque sólo sea para inspeccionar la calidad de la imagen después de la exposición, porque la imagen visible solamente se revela después del procesado en prensa.
40 Además, las planchas procesables en prensa normalmente no contienen un colorante porque la extracción en prensa de las zonas sin impresión del recubrimiento puede producir contaminación de la solución fuente y/o la tinta y puede tomar un número inaceptable de copias impresas antes de que haya desaparecido la contaminación por dicho colorante.

Un tercer problema asociado con el procesado en prensa con fuente y tinta es una limpieza insuficiente de las zonas
45 no expuestas.

En la solicitud de patente no publicada PCT/EP 2005/052298, presentada el 18 de mayo de 2005, se describe un
50 método para hacer una plancha de impresión litográfica donde el precursor expuesto en forma de imagen se revela con una solución de engomar.

Resumen de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para hacer una plancha de impresión litográfica por
55 medio de un precursor de plancha fotopolimérica, que es percibido por el usuario como un método que no requiere un paso de procesado y donde la plancha expuesta se puede mantener a luz ambiente durante un tiempo ilimitado antes de montarse en la prensa. Este objeto se logra con el método definido en la reivindicación 1, que tiene la característica específica de que el precursor expuesto en forma de imagen de plancha se lava fuera de prensa por medio de agua o
60 una solución acuosa y posteriormente se procesa y engoma fuera de prensa por medio de una solución de goma en un solo paso. Dado que las zonas no expuestas de la plancha fotopolimérica se quitan mediante el paso de engomado, la imagen litográfica ya no puede quedar afectada por luz diurna ambiente. Por el contrario, la exposición adicional a luz diurna solamente aumentaría el grado de polimerización de las zonas expuestas, es decir, reforzaría la imagen, en vez de deteriorarla. Además, los autores de la presente invención han observado que, lavando el precursor antes de comenzar el procesado de goma, se mejora la duración de la solución de goma en el paso de revelado. En este paso de
65 lavado se quitan ingredientes de la capa superior y se reduce la contaminación de la solución de goma, dando lugar a una inhibición o al menos retardo del aumento de la viscosidad de la solución de goma y de la formación de lodo en la estación de engomado.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para hacer una plancha de impresión litográfica por medio de un precursor de plancha fotopolimérica, que es percibido por el usuario como un método que no requiere un paso de procesado y donde la plancha expuesta se puede mantener a luz ambiente durante un tiempo ilimitado antes de montarse en la prensa, y donde se obtiene una imagen visible antes de montar la plancha en la prensa. Este objeto se logra añadiendo un colorante al recubrimiento de la plancha fotopolimérica. Dado que las zonas sin impresión del recubrimiento se quitan en el paso de engomado, no hay riesgo de contaminación de la solución fuente o tinta durante el inicio de la tarea de impresión.

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

Descripción detallada de la invención

Según la presente invención, se facilita un método de hacer una plancha de impresión litográfica incluyendo los pasos de:

- a) proporcionar un precursor de plancha de impresión litográfica incluyendo
 - (i) un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto de una capa hidrófila,
 - (ii) un recubrimiento en dicho soporte, incluyendo una capa fotopolimerizable, una capa superior y, opcionalmente, una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte,donde dicha capa fotopolimerizable incluye un compuesto polimerizable, un iniciador de polimerización y un ligante,
- b) exponer en forma de imagen dicho recubrimiento en una filmadora,
- c) opcionalmente, calentar el precursor en una unidad de precalentamiento,
- d) lavar el precursor en una estación de prelavado aplicando agua o una solución acuosa al recubrimiento, quitando por ello al menos parte de la capa superior, y
- e) revelar el precursor en una estación de engomado aplicando una solución de goma al recubrimiento del precursor, quitando por ello las zonas no expuestas de la capa fotopolimerizable del soporte y engomar la plancha en un solo paso.

En la presente invención, el precursor de plancha de imprimir se expone en forma de imagen fuera de prensa por medio de una filmadora, es decir, un aparato de exposición láser adecuado para exponer en forma de imagen un precursor. El precursor usado en el método de la presente invención es negativo, por lo que en las zonas expuestas se endurece el recubrimiento. Aquí, "endurecido" significa que el recubrimiento es insoluble o no dispersible para la solución de goma y se puede lograr mediante polimerización y/o entrecruzamiento del recubrimiento.

Después de la formación de imágenes, el precursor de plancha se calienta opcionalmente, a continuación también denominado "precalentar" o "precalentamiento", para mejorar o acelerar la reacción de polimerización y/o entrecruzamiento. Este paso de precalentamiento se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 80°C a 150°C y preferiblemente durante un tiempo de parada de aproximadamente 5 segundos a 1 minuto y preferiblemente en una unidad de precalentamiento provista de elementos de calentamiento tales como lámparas IR, lámparas UV, aire caliente, rodillo caliente, etc.

Después del paso de formación de imágenes o el paso de precalentamiento, cuando hay un paso de precalentamiento, el precursor de plancha se lava en una estación de prelavado que incluye al menos una unidad de prelavado. En este paso de lavado, se aplica agua o una solución acuosa al recubrimiento del precursor por lo que se quita al menos parte de la capa superior. Dicha agua o solución acuosa también se denomina a continuación "líquido de lavado".

Posteriormente al paso de lavado, el precursor de plancha se revela con una solución de goma en la estación de engomado que incluye al menos una unidad de engomado, por lo que las zonas no expuestas de la capa fotopolimerizable se quitan del soporte y por lo que la superficie hidrófila del soporte en las zonas no expuestas se protege por adsorción de goma en un solo paso.

Este paso de lavado tiene la ventaja de que, debido al hecho de que se quita al menos parte de la capa superior, se reduce la contaminación de la solución de goma por componentes de la capa superior, por lo que se puede reducir o inhibir el aumento de la viscosidad de la solución de goma y se retarda o inhibe la formación de lodo en la(s) unidad(es) de engomado. Esto da lugar a una mayor duración de la solución de goma en la(s) unidad(es) de revelado de goma por lo que la solución de goma, opcionalmente combinada con regeneración (por ejemplo filtración) y/o añadiendo solución de relleno, se puede usar para revelar un mayor número de chapas que ahorre costos y sea inocua para el entorno.

ES 2 321 205 T3

Se puede usar dos o más surfactantes anteriores en combinación. Por ejemplo, puede ser preferible una combinación de dos o más surfactantes aniónicos diferentes o una combinación de un surfactante aniónico y un surfactante iniónico. La cantidad de tal surfactante no está limitada específicamente, pero es preferiblemente de 0,01 a 30% en peso más preferiblemente de 0,05 a 20% en peso.

Según la presente invención la solución de goma tiene un valor de pH preferiblemente entre 3 y 9, más preferiblemente entre 4,5 y 8,5, muy preferiblemente entre 5 y 7. El pH de la solución de goma se ajusta generalmente con un ácido mineral, un ácido orgánico o una sal inorgánica en una cantidad de 0,01 a 15% en peso preferiblemente de 0,02 a 10% en peso. Los ejemplos de los ácidos minerales incluyen ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido metafosfórico. Se usan especialmente ácidos orgánicos como agentes de control de pH y como agentes desensibilizantes. Los ejemplos de los ácidos orgánicos incluyen ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos o sus sales, por ejemplo succinatos, fosfatos, fosfonatos, sulfatos y sulfonatos. Los ejemplos específicos del ácido orgánico incluyen ácido cítrico, ácido acético, ácido oxálico, ácido malónico, ácido p-toluensulfónico, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido levulínico, ácido fítico y ácido fosfónico orgánico.

La solución de goma incluye además preferiblemente una sal inorgánica. Los ejemplos de la sal inorgánica incluyen nitrato de magnesio, fosfato sódico monobásico, fosfato sódico dibásico, sulfato de níquel, hexametáfosfato de sodio y tripolifosfato de sodio. Un dihidrogen fosfato de metales alcalinos, tal como KH_2PO_4 o NaH_2PO_4 , es muy preferido. Se puede usar otras sales inorgánicas como agentes inhibidores de corrosión, por ejemplo sulfato de magnesio o nitrato de zinc. El ácido mineral, ácido orgánico o sal inorgánica puede ser usado por separado o en combinación con uno o más de los mismos.

Según otra realización de la presente invención, la solución de goma como revelador en el procesado de la plancha incluye preferiblemente una mezcla de un surfactante aniónico y una sal inorgánica. En esta mezcla el surfactante aniónico es preferiblemente un surfactante aniónico con un grupo de ácido sulfónico, más preferiblemente una sal de metales alcalinos de un ácido difeniléter-sulfónico mono- o di-alkil sustituido, y la sal inorgánica es preferiblemente una sal fosfato mono o dibásico, más preferiblemente un dihidrogen fosfato de metales alcalinos, muy preferiblemente KH_2PO_4 o NaH_2PO_4 .

Según otra realización de la presente invención, la solución de goma incluyendo una mezcla de un surfactante aniónico y una sal inorgánica tiene preferiblemente un valor de pH entre 3 y 9, más preferiblemente entre 4 y 8, muy preferiblemente entre 5 y 7.

Además de los componentes anteriores, un agente de humectación tal como etilen glicol, propilenglicol, trietilen glicol, butilen glicol, hexilen glicol, dietilen glicol, dipropilen glicol, glicerina, trimetilol propano y diglicerina también pueden estar presentes en la solución de goma. El agente de humectación puede ser usado por separado o en combinación con uno o más de los mismos. En general, el agente de humectación anterior se usa preferiblemente en una cantidad de 1 a 25% en peso.

Además, un compuesto de quelato puede estar presente en la solución de goma. Los iones calcio y otras impurezas contenidos en el agua de dilución pueden tener efectos adversos en la impresión y así producir la contaminación de materia impresa. Este problema puede ser eliminado añadiendo un compuesto de quelato al agua de dilución. Los ejemplos preferidos de tal compuesto de quelato incluyen ácidos fosfónicos orgánicos o ácidos fosfonoalcalotricarboxílicos. Los ejemplos específicos son potasio o sales de sodio de ácido etilendiaminetetraacético, ácido dietilentiáminopentaacético, ácido trietilentetraminhexaacético, ácido hidroxietilendiamintriácético, ácido nitrilotriacético, ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y aminotri(ácido metilene fosfónico). Además estas sales de sodio o potasio de estos agentes quelantes, son útiles sales de aminas orgánicas. La cantidad preferida de dicho agente quelante a añadir es de 0,001 a 5% en peso con relación a la solución de goma en forma diluida.

Además, un antiséptico y un agente anti-espumante pueden estar presentes en la solución de goma. Los ejemplos de dicho antiséptico incluyen fenol, sus derivados, formalina, derivados de imidazol, dehidroacetato de sodio, derivados de 4-isotiazolin-3-ona, benzoisotiazolin-3-ona, derivados de benzotriazol, derivados de amidinaguanidina, sales de amonio cuaternario, derivados de piridina, derivados de quinolina, derivados de guanidina, diazina, derivados de triazol, oxazola y derivados de oxazina. La cantidad preferida de tal antiséptico a añadir es tal que pueda ejercer un efecto estable en las bacterias, hongos, levadura o análogos. Aunque dependiendo del tipo de bacterias, hongos y levadura, es preferiblemente de 0,01 a 4% en peso con relación a la solución de goma en forma diluida. Además, preferiblemente, se puede usar dos o más antisépticos en combinación para ejercer un efecto aséptico en varios hongos y bacterias. El agente anti-espumante son preferiblemente agentes antiespumantes de silicona. Entre estos agentes antiespumantes se puede usar un agente anti-espumante del tipo de dispersión de emulsión o del tipo solubilizado. La cantidad apropiada de tal agente anti-espumante a añadir es de 0,001 a 1,0% en peso con relación a la solución de goma en forma diluida.

Además de los componentes anteriores, un agente de receptividad de tinta puede estar presente en la solución de goma, si se desea. Los ejemplos de tal agente de receptividad de tinta incluyen aceite de trementina, xileno, tolueno, heptano bajo, nafta solvente, queroseno, esencia mineral, hidrocarburos tal como fracción de petróleo que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 120°C a aproximadamente 250°C, diéster ftalatos (por ejemplo, bidutilftalato, diheptilftalato, di-n-octilftalato, di(2-etilhexil) ftalato, dinonilftalato, didecilftalato, dilaurilftalato, butilbencilftalato), ésteres dibásicos alifáticos (por ejemplo, adipato de dioctilo, butilglicol adipato, azelato de dioctilo, sebacato de dibutilo, di(2-etilhexil) sebacato dioctil sebacato), triglicéridos epoxidados (por ejemplo, aceite de soja epoxi), éster

ES 2 321 205 T3

fosfatos (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, fosfato de triscloroetilo) y plastificantes que tienen un punto de solidificación de 15°C o menos y un punto de ebullición de 300°C o más a una presión atmosférica tal como ésteres de benzoatos (por ejemplo, benzoato de bencilo). Los ejemplos de otros disolventes que pueden ser usados en combinación con estos disolventes incluyen cetonas (por ejemplo, ciclohexanona), hidrocarburos halogenados (por ejemplo, dicloruro de etileno), etilen glicol éteres (por ejemplo, etilen glicol monometil éter, etilen glicol monofenil éter, etilen glicol monobutil éter), ácidos alifáticos (por ejemplo, ácido caproico, ácido enántico, 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 aráquico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido heptacosanoico, ácido montánico, ácido melísico, ácido lacérico, ácido isovalérico) y ácidos alifáticos insaturados (por ejemplo, ácido acrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido undecílico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido cetoleico, ácido erúrico, ácido butecídico, ácido sórbico, ácido linoleico, ácido linólico, ácido araquidónico, ácido propiólico, ácido estearólico, ácido clupanodónico, ácido tartrico, ácido licánico). Preferiblemente, es un ácido alifático que es líquido a una temperatura de 50°C, más tiene preferiblemente de 5 a 25 átomos de carbono, muy preferiblemente tiene de 8 a 21 átomos de carbono. El agente de receptividad de tinta puede ser usado por separado o en combinación con uno o más de los mismos. El agente de receptividad de tinta se usa preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,05 a 5% en peso. El agente de receptividad de tinta anterior puede estar presente como una emulsión de aceite en agua o puede ser solubilizado con la ayuda de un agente solubilizante.

La viscosidad de la solución de goma se puede ajustar a un valor, por ejemplo, de entre 1,7 y 5 mPa·s, añadiendo compuestos de incremento de la viscosidad, tal como poli(óxido de etileno) o alcohol polivinílico, por ejemplo que tiene un peso molecular entre 10^4 y 10^7 . Tales compuestos pueden estar presentes en una concentración de 0,01 a 10 g/l.

Una goma de cocción tiene una composición similar a la descrita anteriormente, con la preferencia adicional hacia compuestos que no se evaporan a las temperaturas de cocción usuales. Las soluciones de goma de cocción o soluciones gomosas de cocción pueden ser soluciones acuosas de dodecil fenoxi benceno disulfonato de sodio, ácido naftalen sulfónico alquilado, óxido de difenilalquilo sulfonado, ácido dinaftalensulfónico de metileno, etc. Otras soluciones de goma contienen un componente polímero hidrófilo y un componente ácido orgánico. Otras soluciones gomosas de cocción contienen la sal potásica del ácido hidroxietiliden difosfónico. Otras soluciones gomosas de cocción contienen un compuesto de sulfosuccinamato y ácido fosfórico.

El ángulo de contacto entre la solución de goma de cocción y la plancha se baja preferiblemente añadiendo al menos un surfactante. Los surfactantes preferidos son poliglicoles iniónicos y acrilatos de poliéster alifático perfluorados.

La viscosidad de la solución de goma de cocción se pone a un valor de 1,7 cP a 5 cP, más preferiblemente de 2 a 4,5 cP añadiendo al menos un compuesto de incremento de la viscosidad. Los compuestos de incremento de la viscosidad preferidos son compuestos de polímero hidrófilo, más preferiblemente óxidos de polietileno. Dichos óxidos de polietileno tienen preferiblemente un peso molecular de entre 100.000 y 10.000.000, más preferiblemente de entre 500.000 y 5.000.000. Se usan preferiblemente a una concentración de 0,01 a 10 g/l, más preferiblemente de 0,05 a 5 g/l.

En otra realización, las soluciones gomosas de cocción incluyen (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 incluyendo al menos dos funciones ácido y seleccionándose del grupo que consta de un ácido benceno carboxílico, un ácido bencen sulfónico, un ácido bencen fosfónico, un ácido alcano fosfónico y sus sales hidrosolubles. Los compuestos (b) y (c) mencionados que se disuelven en la solución acuosa según la presente invención son tales que no se evaporan a las temperaturas habituales y de cocción. La capa protectora que se forma, permanece soluble en agua, incluso después de la cocción, y se puede quitar fácilmente sin dañar la plancha de imprimir.

El componente (b) incluye en particular los siguientes polímeros hidrófilos: N-polivinil-pirrolidona, polivinilmetil éter, copolímeros conteniendo unidades de etileno y unidades de anhídrido maleico, homopolímeros o copolímeros conteniendo unidades de ácido vinilfosfónico, unidades de ácido metilfosfónico de vinilo y/o unidades de ácido acrílico y/o un polialquilen glicol, tal como polietilen glicol.

El componente (c) incluye en particular: ácidos bencensulfónicos, ácidos bencenpolicarboxílicos que tienen de 3 a 6 grupos carboxilo, ácidos alcano difosfónicos que tienen de 1 a 3 átomos de carbono en el grupo alcano, grupo carboxilo conteniendo ácidos alcano difosfónicos 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 sales de metal alcalino o sales de amonio). Los ejemplos específicos del componente (c) incluyen ácido benceno-1,3-disulfónico, ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico (ácido trimelítico), ácido benceno 1,2,4,5-tetracarboxílico (ácido piromelítico), ácido benceno hexacarboxílico (ácido melítico), ácido metano difosfónico (difosfano metano), ácido 4,4-difosfano-heptano-1,7-dioico (ácido 3,3-difosfano-pimeico), y las sales de sodio de estos ácidos. En otras realizaciones la solución de goma de cocción a usar puede contener adicionalmente ácidos hidroxi-policarboxílicos, tales como ácido cítrico y/o sus sales, alcanodiolos hidrosolubles que tienen al menos 4 átomos de carbono, tal como hexanodiol-(1,6) y surfactantes (preferiblemente surfactantes aniónicos o iniónicos) tal como alquil aril sulfonatos, alquil fenol éter sulfonatos y un surfactante natural (por ejemplo Sapoina). Los ejemplos específicos de soluciones de goma de cocción adecuadas, sus ingredientes y concentraciones, se pueden ver, por ejemplo, en EP-A 222 297, EP-A 1 025 992, DE-A 2 626 473 y US 4.786.581.

ES 2 321 205 T3

El soporte

Un soporte litográfico especialmente preferido es un soporte de aluminio electroquímicamente granulado y anodizado. La granulación de soportes de aluminio anodizantes es bien conocida. El ácido usado para granulación puede ser, por ejemplo, ácido nítrico o ácido sulfúrico. El ácido usado para granulación incluye preferiblemente cloruro de hidrógeno. También se puede usar mezclas, por ejemplo, de cloruro de hidrógeno y ácido acético. La relación entre los parámetros de anodización y granulación electroquímicas tal como voltaje de electrodos, naturaleza y concentración del ácido electrolito o consumo de potencia, por una parte, y la calidad litográfica obtenida en términos de Ra y peso anódico (g/m^2 de Al_2O_3 formado en la superficie de aluminio), por la otra, es bien conocida. Más detalles acerca de la relación entre varios parámetros de producción y Ra o peso anódico se pueden ver, por ejemplo, en el artículo "Management of Change in the Aluminium Printing Industry" de F. R. Mayers, publicado en el ATB Metallurgie Journal, volumen 42 n° 1-2 (2002) pag. 69.

El soporte de aluminio anodizado puede estar sujeto al denominado tratamiento post-anódico para mejorar las propiedades hidrófilas de su superficie. Por ejemplo, el soporte de aluminio se puede silicar tratando su superficie con una solución de silicato de sodio a temperatura elevada, por ejemplo 95°C . Alternativamente, se puede aplicar un tratamiento de fosfato que implica tratar la superficie de óxido de aluminio con una solución fosfato que también puede contener un fluoruro inorgánico. Además, la superficie de óxido de aluminio se puede lavar con un ácido cítrico o solución de citrato. Este tratamiento se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o se puede llevar a cabo a una temperatura ligeramente elevada de aproximadamente 30 a 50°C . Otro tratamiento interesante implica lavar la superficie de óxido de aluminio con una solución de bicarbonato. Además, la superficie de óxido de aluminio se puede tratar 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.

Se puede llevar a cabo otro tratamiento post-anódico útil con una solución de ácido poliacrílico o un polímero incluyendo al menos 30 mol% de unidades monoméricas de ácido acrílico, por ejemplo GLASCOL E15, un ácido poliacrílico, que se puede obtener comercialmente de ALLIED COLLOIDS.

El soporte de aluminio granulado y anodizado puede ser un material laminar tal como una plancha o puede ser un elemento cilíndrico tal como un manguito que se puede deslizar alrededor de un cilindro de impresión de una prensa de imprimir.

El soporte también puede ser un soporte flexible, que puede estar provisto de una capa hidrófila, llamada a continuación "capa base". El soporte flexible es, por ejemplo, papel, película de plástico o aluminio. Los ejemplos preferidos de película de plástico son película de tereftalato de polietileno, película de naftalato de polietileno, película de acetato de celulosa, película de poliestireno, película de policarbonato, etc. El soporte de película de plástico puede ser opaco o transparente.

La capa base es preferiblemente una capa hidrófila entrecruzada obtenida de un ligante hidrófilo entrecruzado con un agente de endurecimiento tal como formaldehído, glioxal, poliisocianato o un tetra-alquilortosilicato hidrolizado. Éste último es especialmente preferido. El grosor de la capa base hidrófila puede variar en el rango de $0,2$ a $25 \mu\text{m}$ y es preferiblemente de 1 a $10 \mu\text{m}$. Más detalles de realizaciones preferidas de la capa base se pueden ver, por ejemplo, en EP-A 1 025 992.

El recubrimiento

El recubrimiento en el soporte incluye al menos una capa incluyendo una composición fotopolimerizable, dicha capa también se denomina a continuación "capa fotopolimerizable", y, sobre dicha capa fotopolimerizable, una capa barrera al oxígeno que incluye un polímero soluble en agua o hinchable en agua, dicha capa barrera también se denomina a continuación "capa superior" o "recubrimiento superior" o "capa de recubrimiento superior". Dicho recubrimiento puede incluir además una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte.

El grosor del recubrimiento es preferiblemente del rango de entre $0,4$ y 10 g/m^2 , más preferiblemente entre $0,5$ y 5 g/m^2 , muy preferiblemente entre $0,6$ y 3 g/m^2 .

La capa fotopolimerizable incluye un compuesto polimerizable, un iniciador de polimerización capaz de endurecer dicho compuesto polimerizable en las zonas expuestas y un ligante. La capa fotopolimerizable puede incluir además un compuesto promotor de adhesión.

La capa fotopolimerizable tiene un grosor de recubrimiento preferiblemente del orden de entre $0,4$ y $5,0 \text{ g/m}^2$, más preferiblemente de entre $0,5$ y $3,0 \text{ g/m}^2$, muy preferiblemente de entre $0,6$ y $2,2 \text{ g/m}^2$.

El compuesto promotor de adhesión

El compuesto promotor de adhesión es un compuesto capaz de interactuar con dicho soporte, preferiblemente un compuesto que tiene un enlace etilénicamente insaturado polimerizable por adición y un grupo funcional capaz de interactuar con el soporte, más preferiblemente un grupo funcional capaz de interactuar con un soporte de aluminio

ES 2 321 205 T3

granulado y anodizado. Por “interactuar” se entiende cada tipo de reacción física y/o química o proceso por el que, 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 coordinado o un enlace de puentes de hidrógeno, y que se puede formar por un proceso de adsorción, una reacción química, una reacción ácido-base, una reacción de formación de complejo o una reacción de un grupo quelante o un ligante. El compuesto promotor de adhesión puede estar presente en la capa fotopolimerizable y/o en una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte.

El compuesto promotor de adhesión se puede seleccionar de al menos uno de los compuestos moleculares de bajo peso o compuestos poliméricos descritos en EP-A 851 299, desde la línea 22 de la página 3 a la línea 1 de la página 4, EP-A 1 500 498 desde el párrafo de la página 7 al párrafo de la página 20, EP-A 1 495 866 párrafo de la página 5 al párrafo de la página 11, EP-A 1 091 251 desde el párrafo de la página 3 al párrafo de la página 20, y EP-A 1 520 694 desde el párrafo de la página 6 al párrafo de la página 19. Los compuestos preferidos son los compuestos que incluyen un grupo fosfato o fosfonato como grupo funcional capaz de adsorción en el soporte de aluminio y que incluyen un grupo reactivo de doble enlace etilénico polimerizable por adición, especialmente los descritos en EP-A 851 299 desde la línea 22 de la página 3 a la línea 1 de la página 4 y EP-A 1 500 498 desde el párrafo de la página 7 al párrafo de la página 20. También se prefieren los compuestos que incluyen grupos tri-alquiloxi silano, a continuación también denominados grupos “trialcoxi silano”, donde el alquilo es preferiblemente metilo o etilo, o donde los grupos trialquiloxi silano están al menos parcialmente hidrolizados en grupos silanol, como grupo funcional capaz de adsorción en el soporte, especialmente agentes de acoplamiento de silano que tienen un grupo reactivo de doble enlace etilénico polimerizable por adición como se describe en EP-A 1 557 262 párrafo de la página 49 y EP-A 1 495 866 del párrafo de la página 5 al párrafo de la página 11.

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

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

La capa opcionalmente intermedia tiene un grosor de recubrimiento preferiblemente del orden de entre 0,001 y 1,5 g/m², más preferiblemente de entre 0,003 y 1,0 g/m², muy preferiblemente de entre 0,005 y 0,7 g/m².

El compuesto polimerizable y el iniciador de polimerización

Según una realización de la presente invención, dicho monómero u oligómero polimerizable es un monómero u oligómero incluyendo al menos una epoxi o grupo funcional vinil éter y dicho iniciador es un generador de ácido Bronsted capaz de generar ácido libre, opcionalmente en presencia de un sensibilizador, a la exposición, a continuación dicho iniciador también se denomina “fotoiniciador catiónico” o “iniciador catiónico”.

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

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

Según una realización más preferida de la presente invención, dicho monómero u oligómero polimerizable es un compuesto etilénicamente insaturado, que tiene al menos un grupo etilénico terminal, a continuación también denominado “monómero polimerizable de radicales libres”, y dicho iniciador es un compuesto, capaz de generar radicales libres, opcionalmente en presencia de un sensibilizador, a la exposición, a continuación dicho iniciador también se denomina “iniciador de radicales libres”.

Los monómeros polimerizables de radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, monómeros de (met)acrilato multifuncionales (tales como ésteres de (met)acrilato de etilen glicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, etilen glicol etoxilado y trimetilolpropano etoxilado, (met)acrilato uretanado multifuncional, y (met)acrilato) epoxilado, y diacrilatos de aminas oligoméricas. Los monómeros (met)acrílicos también pueden tener otro doble enlace o grupo epóxido, además del grupo (met)acrilato. Los monómeros (met)acrilato también pueden contener un ácido (tal como ácido carboxílico) o funcionalidad básica (tal como amina).

Cualquier iniciador de radicales libres capaz de generar radicales libres directamente o en presencia de un sensibilizador a la exposición se puede usar como un iniciador de radicales libres de esta invención. Los iniciadores de radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, los derivados de acetofenona (tales como 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, y 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil-1-2- morfolino propan-1-ona); benzofenona; bencilo; ketocumarina (tal como 3-benzoil-7-metoxi cumarina y 7-metoxi cumarina); xantona; tioxantona; benzofina o una antraquinona alquil-sustituida; sales de onium (tal como diariliodonio hexafluoroantimonato, diariliodonio triflato, (4-(2-hidroxitetradecil-oxi)-fenil)

ES 2 321 205 T3

feniliodonio hexafluoroantimonato, triarilsulfonio hexafluorofosfato, triarilsulfonio p-toluensulfonato, (3-fenilpropan-2-onil)triaril fosfonio hexafluoroantimonato, y N-etoxi(2-metil)piridinio hexafluorofosfato, y sales de onium como las descritas en las Patentes de Estados Unidos números 5.955.238, 6.037.098, y 5.629.354); sales de borato (tales como tetrabutylamonio trifenil(n-butil) borato, tetraetilamonio trifenil(n-butil)borato, difeniliodonio tetrafenilborato, y trifenilsulfonio trifenil(n-butil)borato, y sales de borato como las descritas en las Patentes de Estados Unidos números 6.232.038 y 6.218.076); s-triazinas haloalquil sustituidas (tales como 2,4-bis(triclorometil)-6-(p-metoxi-estiril)-s-triazina, 2,4-bis(triclorometil)-6-(4-metoxi-naft-1-il)-s-triazina, 2,4-bis(triclorometil)-6-piperonil-s-triazina, y 2,4-bis(triclorometil)-6-[(4-etoxi-etilenoxi)-fen-1-il]-s-triazina, y s-triazinas como las descritas en las Patentes de Estados Unidos números 5.955.238, 6.037.098, 6.010.824 y 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 onium, las sales de borato y las s-triazinas son iniciadores de radicales libres preferidos. Las sales de diariliodonio y las sales de triarilsulfonio son sales de onium preferidas. Las sales de triarilalquilborato son sales de borato preferidas. Las s-triazinas triclorometil sustituidas son s-triazinas preferidas.

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

Un procedimiento para la preparación de hexaarilbisimidazoles se describe en DE 1470 154 y su uso en composiciones fotopolimerizables se documenta en 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'-tetrakis(3-metoxifenil)bisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetrakis(3,4,5-trimetoxifenil)-bisimidazol, 2,5,2',5'-tetrakis(2-clorofenil)-4,4'-bis(3,4-dimetoxifenil)bisimidazol, 2,2'-bis(2,6-diclorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-nitrofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-di-o-tolil-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-etoxifenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol y 2,2'-bis(2,6-difluorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol. La cantidad del fotoiniciador HABI es típicamente del rango de 0,01 a 30% en peso, preferiblemente de 0,5 a 20% en peso, con relación al peso total de los componentes no volátiles de la composición fotopolimerizable.

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

Las clases adecuadas de fotoiniciadores distintos de los compuestos de hexaarilbisimidazol incluyen cetonas aromáticas, sales de onium aromático, peróxidos orgánicos, tiocompuestos, compuestos de éster de quetoxima, compuestos de borato, compuestos de azinio, compuestos de metaloceno, compuestos de éster activos y compuestos que tienen un enlace carbono-halógeno, pero preferiblemente la composición incluye un iniciador de fotopolimerización incluyendo un no boro y en particular el iniciador de fotopolimerización preferido incluye compuesto de no boro. Muchos ejemplos específicos de fotoiniciadores adecuados para la presente invención se pueden ver en EP-A 1 091 247. Otros iniciadores preferidos son trihalo metil sulfonas.

Preferiblemente los compuestos de hexaarilbisimidazol y/o los compuestos de metaloceno se usan solos o en combinación con otros fotoiniciadores adecuados, en particular con cetonas aromáticas, sales de onium aromático, peróxidos orgánicos, tiocompuestos, compuestos de éster de quetoxima, compuestos de azinio, compuestos de éster activos o compuestos que tienen un enlace carbono-halógeno.

En una realización preferida de la presente invención los compuestos de hexaarilbisimidazol constituyen más de 50 mol %, preferiblemente al menos 80 mol % y de forma especialmente preferida al menos 90 mol % de todos los fotoiniciadores usados en la composición fotopolimerizable de la presente invención.

Según otra realización de la presente invención, dicho monómero u oligómero polimerizable puede ser una combinación de un monómero u oligómero incluyendo al menos un grupo funcional epoxi o vinil éter y un compuesto polimerizable etilénicamente insaturado, que tiene al menos un grupo etilénico terminal, y dicho iniciador puede ser una combinación de un iniciador catiónico y un iniciador de radicales libres. Un monómero u oligómero incluyendo al menos un grupo funcional epoxi o vinil éter y un compuesto polimerizable etilénicamente insaturado, que tiene al menos un grupo etilénico terminal, puede ser el mismo compuesto donde el compuesto contiene un grupo etilénico y epoxi o un grupo vinil éter. Los ejemplos de tales compuestos incluyen monómeros acrílicos epoxi funcionales, tales como acrilato de glicidilo. El iniciador de radicales libres y el iniciador catiónico pueden ser el mismo compuesto si el compuesto es capaz de generar tanto radical libre como ácido libre. Los ejemplos de tales compuestos incluyen varias sales de onium tal como diariliodonio hexafluoroantimonato y s-triazinas tal como 2,4-bis(triclorometil)-6-[(4-etoxietilenoxi)-fen-1-il]-s-triazina que son capaces de generar tanto radical libre como ácido libre en presencia de un sensibilizador.

La capa fotopolimerizable también puede incluir un monómero multifuncional. Este monómero contiene al menos dos grupos funcionales seleccionados de un grupo etilénicamente insaturado y/o un grupo epoxi o vinil éter. Se describen monómeros multifuncionales particulares para uso en el recubrimiento de fotopolímero en US 6.410.205, US 5.049.479, EP 1079276, EP 1369232, EP 1369231 EP 1341040, US 2003/0124460, EP 1241002, EP 1288720 y en el

ES 2 321 205 T3

libro de referencia incluyendo las referencias citadas: Chemistry & Technology UV & EB formulation for coatings, inks & paints - volumen 2 - Prepolymers and Reactive Diluents for UV y 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. Especialmente preferidos son monómeros multifuncionales de (met)acrilato de uretano, que se pueden usar solos o en combinación con otros monómeros multifuncionales de (met)acrilato.

La capa fotopolimerizable también puede incluir un coiniador. Típicamente, un coiniador se usa en combinación con un iniciador de radicales libres y/o iniciador catiónico. Se describen coiniadores particulares para uso en el recubrimiento de fotopolímero en US 6.410.205, US 5.049.479, EP 1079276, 1369232, EP 1369231 EP 1341040, US 2003/0124460, EP 1241002, EP 1288720 y en el libro de referencia incluyendo las referencias citadas: Chemistry & Technology UV & EB Formulación for Coatings, Inks & Paints - volumen 3 - Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerisation por K.K. Dietliker - editado por P.K.T. Oldring - 1991 - ISBN 0 947798161.

La capa fotopolimerizable también puede incluir un inhibidor. Se describen inhibidores particulares para uso en el recubrimiento de fotopolímero en US 6.410.205, EP 1288720 y la solicitud de patente no publicada EP-A 04101955, presentada el 6/5/2004.

El ligante de la capa fotopolimerizable

La capa fotopolimerizable también puede incluir un ligante. El ligante se puede seleccionar de una amplia serie de polímeros orgánicos. También se puede usar composiciones de diferentes ligantes. Los ligantes útiles incluyen por ejemplo polialquileno clorado (en particular polietileno clorado y polipropileno clorado), ésteres alquílicos de ácido polimetacrílico o ésteres de alqueno (en particular polimetil (met)acrilato, polietil (met)acrilato, polibutil (met)acrilato, poliisobutil (met)acrilato, polihexil(met)acrilato, poli(2-etilhexil) (met)acrilato y copolímeros de polialquil (met)acrilato de ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico o ésteres de alqueno 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, polivinil pirrolidona, copolímeros de vinil pirrolidona o vinil pirrolidona 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(α -metilestireno), poliamidas, poliuretanos, poliésteres, metil celulosa, etilcelulosa, acetil celulosa, hidroxil-(C₁-C₄-alquil) celulosa, carboximetil celulosa, polivinilo formal y polivinil butiral. Los ligantes especialmente preferidos son polímeros que tienen vinilcaprolactama, vinilpirrolidona o vinilpirrolidona alquilada como unidades monoméricas. Se puede obtener polímeros de vinilpirrolidona alquilada injertando alfa-olefinas sobre la estructura de polímero de vinilpirrolidona. Ejemplos típicos de tales productos son los polímeros Agrimer AL Graft que se pueden obtener comercialmente de ISP. La longitud del grupo de alquilación puede variar de C₄ a C₃₀. Otros ligantes útiles son ligantes conteniendo grupos carboxilo, en particular copolímeros conteniendo unidades monoméricas de α - β -ácidos carboxílicos insaturados o unidades monoméricas de α - β -ácidos dicarboxílicos insaturados (preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido vinilacético, ácido maleico o ácido itacónico). Por el término "copolímeros" se ha de entender en el contexto de la presente invención polímeros conteniendo unidades de al menos 2 monómeros diferentes, así como también terpolímeros y polímeros mezclados más altos. Los ejemplos particulares de copolímeros útiles son los 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 conteniendo unidades de ácido crotónico y unidades de (met)acrilatos de alquilo y/o (met)acrilonitrilo y copolímeros de ácido vinilacético/(met)acrilato de alquilo. También son adecuados los copolímeros conteniendo unidades de anhídrido maleico o ésteres monoalquílicos de ácido maleico. Entre estos están, por ejemplo, los copolímeros conteniendo unidades de anhídrido maleico y estireno, éteres insaturados o ésteres o hidrocarburos alifáticos insaturados y los productos de esterificación obtenidos de tales copolímeros. Otros ligantes adecuados son productos obtenibles de la conversión de polímeros conteniendo hidroxilo con anhídridos dicarboxílicos intramoleculares. Otros ligantes útiles son polímeros en los que están presentes grupos con átomos de hidrógeno ácido, de los que algunos o todos se convierten con isocianatos activados. Los ejemplos de estos polímeros son productos obtenidos por conversión de polímeros conteniendo hidroxilo con sulfonil isocianatos alifáticos o aromáticos o isocianatos de ácido fosfínico. También son adecuados los polímeros con grupos hidroxilo alifáticos o aromáticos, por ejemplo copolímeros conteniendo unidades de hidroxialquil (met)acrilatos, alcohol alílico, hidroxiestireno o alcohol vinílico, así como resinas epoxi, a condición de que lleven un número suficiente de grupos OH libres. Se describen un ligante útil especial y ligantes reactivos especiales útiles en 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 ligantes tienen un peso molecular medio típico M_w de entre 600 y 700 000, preferiblemente de entre 1 000 y 350 000. También se da preferencia a polímeros que tienen un número ácido de entre 10 y 250, preferiblemente de 20 a 200, o un número hidroxilo de entre 50 y 750, preferiblemente entre 100 y 500. La cantidad de ligante(s) es generalmente del rango de 10 a 90% en peso, preferiblemente de 20 a 80% en peso, con relación al peso total de los componentes no volátiles de la composición.

También son ligantes particulares adecuados los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico, incluyendo preferiblemente alcohol vinílico en una cantidad de 10 a 98 mol% de alcohol vinílico, más preferiblemente entre 35 y 95 mol%, muy preferiblemente 40 y 75 mol%, se obtienen mejores resultados con 50 a 65 mol% de alcohol vinílico. El valor éster, medido con el método definido en DIN 53 401, de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico

ES 2 321 205 T3

es preferiblemente del rango de entre 25 y 700 mg KOH/g, más preferiblemente entre 50 y 500 mg KOH/g, muy preferiblemente entre 100 y 300 mg KOH/g. La viscosidad de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico se mide en una solución acuosa a 4% en peso a 20°C definido en DIN 53 015 y la viscosidad es preferiblemente del rango de entre 3 y 60 mPa·s, más preferiblemente entre 4 y 30 mPa·s, muy preferiblemente entre 5 y 25 mPa·s. El peso molecular medio M_w de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico es preferiblemente del rango de entre 5 000 y 500 000 g/mol, más preferiblemente entre 10 000 y 400 000 g/mol, muy preferiblemente entre 15 000 y 250 000 g/mol. Se describen otros ligantes preferidos en EP 152 819 B1 desde la página 2 línea 50 a la página 4, línea 20, y en EP 1 043 627 B1 en el párrafo [0013] de la página 3.

En otra realización el ligante polimérico incluye una estructura hidrófoba, y grupos pendientes incluyendo por ejemplo un segmento de poli(óxido de alquileo) hidrófilo. El ligante polimérico también puede incluir grupos cianos pendientes unidos a la estructura hidrófoba. También se puede emplear una combinación de tales ligantes. Generalmente el ligante polimérico es un sólido a temperatura ambiente, y es típicamente un termoplástico no elastomérico. El ligante polimérico incluye regiones tanto hidrófilas como hidrófobas, que se consideran importantes para mejorar la diferenciación de las zonas expuestas y no expuestas facilitando la revelabilidad. El ligante polimérico se caracteriza en general por un número de peso molecular medio (M_n) en el rango de aproximadamente 10.000 a 250.000, más comúnmente en el rango de aproximadamente 25.000 a 200.000. La composición polimerizable puede incluir partículas discretas del ligante polimérico. Preferiblemente las partículas discretas son partículas del ligante polimérico que están suspendidas en la composición polimerizable. La presencia de partículas discretas tiende a promover la revelabilidad de las zonas no expuestas. Se describen ejemplos específicos de los ligantes poliméricos según esta realización en US 6.899.994, 2004/0260050, US2005/0003285, US2005/0170286 y US2005/0123853. Además del ligante polimérico de esta realización la capa de formación de imágenes puede incluir opcionalmente uno o más co-ligantes. Los co-ligantes típicos son polímeros solubles en agua o dispersibles en agua, por ejemplo, en derivados de celulosa, alcohol polivinílico, ácido poliacrílico ácido poli(met)acrílico, polivinil pirrolidona, polilactido, ácido polivinilfosfónico, copolímeros sintéticos, tales como el copolímero de un alcoxi polietilen glicol (met)acrilato. Se describen ejemplos específicos de co-ligantes en US2004/0260050, US2005/0003285 y US2005/0123853. Los precursores de planchas de impresión, cuya capa de formación de imágenes incluye un ligante y opcionalmente un co-ligante según esta realización y se describen con más detalle en US2004/0260050, US2005/0003285 y US2005/0123853, incluyen opcionalmente un recubrimiento superior y una capa intermedia.

30 *Surfactante*

Se puede añadir varios surfactantes a la capa fotopolimerizable para permitir o mejorar la revelabilidad del precursor con una solución de goma. Se puede usar tanto surfactantes poliméricos como de moléculas pequeñas. Se prefieren los surfactantes iniónicos. Los surfactantes iniónicos preferidos son polímeros y oligómeros conteniendo uno o más segmentos de poliéter (tal como polietilen glicol, polipropilen glicol, y copolímero de etilen glicol y propilenglicol). Los ejemplos de surfactantes preferidos iniónicos son copolímeros bloque de propilenglicol y etilen glicol (también llamados copolímero bloque de óxido de propileno y óxido de etileno); oligómeros de acrilato etoxilados o propoxilados; y alquilfenoles polietoxilados y alcoholes grasos polietoxilados. El surfactante iniónico se añade preferiblemente en una cantidad del orden de entre 0,1 y 30% en peso del recubrimiento, más preferiblemente entre 0,5 y 20%, y muy preferiblemente entre 1 y 15%.

Sensibilizador

La composición fotocurable también puede incluir un sensibilizador. Los sensibilizadores altamente preferidos son sensibilizadores de absorción de luz violeta, que tienen un espectro de absorción de entre 350 nm y 450 nm, preferiblemente de entre 370 nm y 420 nm, más preferiblemente de entre 390 nm y 415 nm. Se describen sensibilizadores preferidos particulares en EP 1 349 006, párrafo [0007] a [0009], EP-A-3103499, presentada el 22/09/2003, y WO2004/047930, incluyendo las referencias citadas en estas solicitudes de patente. Otros sensibilizadores altamente preferidos son colorantes de absorción de luz infrarroja, que tienen un espectro de absorción de entre 750 nm y 1300 nm, preferiblemente entre 780 nm y 1200 nm, más preferiblemente entre 800 nm y 1100 nm. Los sensibilizadores preferidos particulares son colorantes de heptametinciano, especialmente los colorantes descritos en EP 1 359 008 párrafo [0030] a [0032]. Otros sensibilizadores preferidos son sensibilizadores de absorción de luz azul, verde o roja, que tienen un espectro de absorción entre 450 nm y 750 nm. Los sensibilizadores útiles se pueden seleccionar de los colorantes sensibilizantes descritos en US 6.410.205, US 5.049.479, EP 1 079 276, EP 1 369 232, EP 1 369 231, EP 1 341 040, US 2003/0124460, EP 1 241 002 y EP 1 288 720.

Colorante

La capa fotopolimerizable u otra capa del recubrimiento también puede incluir un colorante. El colorante puede estar presente en la capa fotopolimerizable o en una capa separada debajo o encima de la capa fotopolimerizable. Después del procesado con una solución de goma, al menos parte del colorante permanece en las zonas de recubrimiento endurecidas, y se puede producir una imagen visible en el soporte quitando el recubrimiento, incluyendo el colorante, en las zonas no expuestas en el procesado de engomado.

El colorante puede ser un tinte o un pigmento. Se puede usar un tinte o pigmento como un colorante cuando la capa, incluyendo el tinte o pigmento, es de color para el ojo humano.

ES 2 321 205 T3

El colorante puede ser un pigmento. Se puede usar varios tipos de pigmentos tal como pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos, negro de carbón, pigmentos en polvo metálico y pigmentos fluorescentes. Se prefieren los pigmentos orgánicos.

5 Los ejemplos específicos de pigmentos orgánicos incluyen pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinacridona-quinona, pigmentos de dioxazina, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de antrapirimidina, pigmentos de antantrona, pigmentos de indantrona, pigmentos de flavantrona, pigmentos de perileno, pigmentos de diquetopirrolopirrol, pigmentos de perinona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de antraquinona, pigmentos de tioindigo, pigmentos de benzimidazolona, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de azometina, y pigmentos azo.

10 Los ejemplos específicos de pigmentos utilizables como colorante son los siguientes (aquí IC es una abreviatura de índice de color; por un pigmento de color azul se entiende un pigmento que aparece azul para el ojo humano; los pigmentos de otro color se tienen que entender de forma análoga):

15 * Pigmentos de color azul que incluyen pigmento azul IC 1, pigmento azul IC 2, pigmento azul IC 3, pigmento azul IC 15: 3, pigmento azul IC 15: 4, pigmento azul IC 15: 34, pigmento azul IC 16, pigmento azul IC 22, pigmento azul IC 60 y análogos; y azul VAT IC 4, azul VAT IC 60 y análogos;

20 * Pigmentos de color rojo que incluyen pigmento rojo IC 5, pigmento rojo IC 7, pigmento rojo IC 12, pigmento rojo IC 48 (Ca), pigmento rojo IC 48 (Mn), pigmento rojo IC 57 (Ca), pigmento rojo IC 57: 1, pigmento rojo IC 112, pigmento rojo IC 122, pigmento rojo IC 123, pigmento rojo IC 168, pigmento rojo IC 184, pigmento rojo IC 202, y pigmento rojo IC 209;

25 * Pigmentos de color amarillo que incluyen pigmento amarillo IC 1, pigmento amarillo IC 2, pigmento amarillo IC 3, pigmento amarillo IC 12, pigmento amarillo IC 13, pigmento amarillo IC 14C, pigmento amarillo IC 16, pigmento amarillo IC 17, pigmento amarillo IC 73, pigmento amarillo IC 74, pigmento amarillo IC 75, pigmento amarillo IC 83, pigmento amarillo IC 93, pigmento amarillo IC 95, pigmento amarillo IC 97, pigmento amarillo IC 98, pigmento amarillo IC 109, pigmento amarillo IC 110, pigmento amarillo IC 114, pigmento amarillo IC 128, pigmento amarillo IC 129, pigmento amarillo IC 138, pigmento amarillo IC 150, pigmento amarillo IC 151, pigmento amarillo IC 154, pigmento amarillo IC 155, pigmento amarillo IC 180, y pigmento amarillo IC 185;

30 * Pigmentos de color naranja que incluyen pigmento naranja IC 36, pigmento naranja IC 43, y una mezcla de estos pigmentos.

35 * Pigmentos de color verde que incluyen pigmento verde IC 7, pigmento verde IC 36, y una mezcla de estos pigmentos;

40 * Pigmentos de color negro que incluyen los fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation, por ejemplo, número 2300, número 900, MCF 88, número 33, número 40, número 45, número 52, MA 7, MA 8, MA 100, y número 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 fabricados por Degussa, por ejemplo, Color negro FW 1, Color negro FW 2, Color negro FW 2 V, Color negro FW 18, Color negro FW 200, Color negro S 150, Color negro S 160, Color negro S 170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140 U, negro especial 6, negro especial 5, negro especial 4A, y negro especial 4.

50 También se puede usar como colorante otros tipos de pigmentos tal como pigmentos marrones, pigmentos violeta, pigmentos fluorescentes y pigmentos en polvo metálico. Los pigmentos pueden ser usados solos o como una mezcla de dos o más pigmentos como colorante.

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

55 Los pigmentos se pueden usar siendo o sin ser sometidos a tratamiento superficial de las partículas de pigmento. Preferiblemente, los pigmentos se someten a tratamiento superficial. Los métodos para tratamiento superficial incluyen métodos de aplicar un recubrimiento superficial de resina, métodos de aplicar surfactante, y métodos de unir un material reactivo (por ejemplo, un agente de acoplamiento de silano, un compuesto epoxi, poliisocianato, o análogos) a la superficie del pigmento. Los ejemplos adecuados de pigmentos con tratamiento superficial son los pigmentos modificados descritos en WO 02/04210. Específicamente los pigmentos de color azul modificados descritos en WO 02/04210 se prefieren como colorante en la presente invención.

65 Los pigmentos tienen un tamaño de partícula que es preferiblemente inferior a 10 μm , más preferiblemente menos de 5 μm y especialmente preferiblemente menos de 3 μm . El método para dispersar los pigmentos puede ser cualquier método de dispersión conocido que se use para la producción de tinta o tóner o análogos. Las máquinas de dispersión incluyen un dispersor ultrasónico, un molino de arena, un molino, un molino de perlas, un super molino, un molino de bolas, un impulsor, un dispensador, un molino KD, un molino coloidal, un dynatron, un molino de tres cilindros y una

ES 2 321 205 T3

prensa amasadora. Se describen detalles de los mismos en "Latest Pigment Applied Technology" (CMC Publications, publicado en 1986).

5 Se puede omitir un agente dispersante en la preparación de dispersiones de los denominados pigmentos autodispersantes. Los ejemplos específicos de pigmentos autodispersantes son pigmentos que se someten a un tratamiento superficial de tal forma que la superficie del pigmento sea compatible con el líquido dispersante. Los ejemplos típicos de pigmentos autodispersantes en un medio acuoso son pigmentos que tienen grupos iónicos o ionizables o cadenas de óxido de polietileno acopladas a la superficie de la partícula. Ejemplos de grupos iónicos o ionizables son grupos ácidos o sus sales tal como el grupo ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico o ácido fosfónico y sales de metal alcalino de estos ácidos. Se describen ejemplos adecuados de pigmentos autodispersantes en WO 02/04210 y estos se prefieren en la presente invención. Se prefieren los pigmentos autodispersantes de color azul en WO 02/04210.

10 Típicamente, la cantidad de pigmento en el recubrimiento puede estar en el rango de aproximadamente 0,005 g/m² a 2 g/m², preferiblemente aproximadamente 0,007 g/m² a 0,5 g/m², más preferiblemente aproximadamente 0,01 g/m² a 0,2 g/m², muy preferiblemente aproximadamente 0,01 g/m² a 0,1 g/m².

15 El colorante también puede ser un tinte. Se puede usar cualesquiera colorantes conocidos, tal como colorantes comercialmente disponibles o colorantes descritos, por ejemplo, en "Dye Handbook" (editado por la Organic Synthetic Chemistry Association, publicado en 1970) que están en color para el ojo humano, como colorante en el recubrimiento fotopolimerizable. Sus ejemplos específicos incluyen colorantes azo, colorantes azo de sales metálicas complejas, colorantes azo de pirazolona, colorantes de antraquinona, colorantes de ftalocianina, colorantes de carbono, colorantes de quinonimina, colorantes de metina, y análogos. Se prefieren los colorantes de ftalocianina. Los colorantes adecuados son colorantes orgánicos de formación de sal y se pueden seleccionar de colorantes solubles en aceite y colorantes básicos. Sus ejemplos específicos son (aquí IC es una abreviatura de índice de color): aceite amarillo 101, aceite amarillo 103, aceite rosa 312, aceite verde BG, aceite Bue GOS, aceite azul 603, aceite negro BY, aceite negro BS, aceite negro T-505, azul puro Victoria, violeta cristal (IC42555), metil violeta (IC42535), etil violeta, Rodamina B (IC415170B), verde Malaquita (IC42000), azul de metileno (IC52015). Además, los colorantes descritos en GB 2 192 729 se pueden usar como colorante.

20 Típicamente, la cantidad de tinte en el recubrimiento puede estar en el rango de aproximadamente 0,005 g/m² a 2 g/m², preferiblemente aproximadamente 0,007 g/m² a 0,5 g/m², más preferiblemente aproximadamente 0,01 g/m² a 0,2 g/m², muy preferiblemente aproximadamente 0,01 g/m² a 0,1 g/m².

35 *Agente de impresión*

La capa fotopolimerizable u otra capa del recubrimiento también puede incluir un agente de impresión, es decir, un compuesto que es capaz de cambiar el color del recubrimiento a la exposición. Después de la exposición en forma de imagen del precursor, se puede producir una imagen visible, a continuación también denominada "imagen impresa". El agente de impresión puede ser un compuesto como el descrito en EP-A-1 491 356, párrafo a [0119] de la página 19 y 20, y en US 2005/8971 párrafo [0168] a [0172] de la página 17. Los agentes de impresión preferidos son los compuestos descritos en la aplicación PCT no publicada PCT/EP 2005/053141, presentada el 1 de junio de 2005, desde la línea 1 de la página 9 a la línea 27 de la página 20. Más preferidos son los colorantes IR como los descritos en la solicitud de patente no publicada EP 05 105 440.1, presentada el 21 de junio de 2005, desde la línea 32 de la página 5 a la línea 9 de la página 32.

El contraste

50 El contraste de la imagen formada después de la exposición en forma de imagen y el procesado con una solución de goma se define como la diferencia entre la densidad óptica en la zona expuesta a la densidad óptica en la zona no expuesta, y este contraste es preferiblemente lo más alto que sea posible. Esto permite al usuario final establecer inmediatamente si el precursor ya ha sido expuesto y procesado con una solución de goma, para distinguir las diferentes selecciones de color y para inspeccionar la calidad de la imagen en el precursor de plancha tratado.

55 El contraste incrementa con el aumento de la densidad óptica en la zona expuesta y/o la disminución de la densidad óptica en las zonas no expuestas. La densidad óptica en la zona expuesta puede aumentar con la cantidad y el coeficiente de extinción del colorante que queda en las zonas expuestas y la intensidad de color formada por el agente de impresión. En las zonas no expuestas se prefiere que la cantidad de colorante sea tan baja como sea posible y que la intensidad del agente de impresión en color sea lo más baja posible. La densidad óptica se puede medir en reflectancia con un densitómetro óptico, equipado con varios filtros (por ejemplo, cian, magenta, amarillo). La diferencia en densidad óptica en la zona expuesta y la zona no expuesta tiene preferiblemente un valor de al menos 0,3, más preferiblemente al menos 0,4, muy preferiblemente al menos 0,5. No hay límite superior específico para el valor de contraste, pero típicamente el contraste no es superior a 3,0 o incluso no superior a 2,0. Con el fin de obtener un buen contraste visual para un observador humano, el tipo de color del colorante también puede ser importante. Los colores preferidos para el colorante son colores cian o azul, es decir, por color azul se entiende un color que parece azul para el ojo humano.

La capa superior

Según una realización preferida de la presente invención, el recubrimiento incluye una capa superior que actúa como una capa barrera al oxígeno, a continuación también denominada "capa de recubrimiento superior" o "recubrimiento superior". Los ligantes preferidos que se pueden usar en la capa superior son alcohol polivinílico y los polímeros descritos en EP-A-3103498, presentada 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 ligante más preferido para la capa superior es alcohol polivinílico. El alcohol polivinílico tiene preferiblemente un grado de hidrólisis del orden de entre 74 mol% y 99 mol%. El peso molecular medio del alcohol polivinílico se puede medir por la viscosidad de una solución acuosa, 4% en peso, a 20°C como se define en DIN 53 015, y este número de viscosidad es preferiblemente del rango de entre 3 y 26, más preferiblemente de entre 3 y 15, muy preferiblemente de entre 3 y 10.

El grosor de recubrimiento de la capa superior es preferiblemente entre 0,25 y 1,75 g/m², más preferiblemente entre 0,25 y 1,3 g/m², muy preferiblemente entre 0,25 y 1,0 g/m². En una realización más preferida de la presente invención, la capa superior tiene un grosor de recubrimiento de entre 0,25 y 1,75 g/m² e incluye un alcohol polivinílico que tiene un grado de hidrólisis del orden de entre 74 mol% y 99 mol% y un número de viscosidad como el definido anteriormente del orden entre 3 y 26.

En una realización preferida, la composición y el grosor de la capa superior se optimizan con el fin de obtener una alta sensibilidad, una buena estabilidad a la luz del día y menor o nula formación de lodo durante el procesado. Con el fin de reducir el lodo, la capa superior incluye menos alcohol polivinílico y alcohol polivinílico con un peso molecular inferior, se usa preferiblemente un número de viscosidad inferior a 26, más preferiblemente inferior a 10 y un grosor lo más bajo posible, pero superior a 0,25 g/m². Con el fin de mejorar la sensibilidad, se desea una buena barrera al oxígeno, usando un alcohol polivinílico con un alto grado de hidrólisis, preferiblemente 88-98%, y un mayor grosor o la capa superior. Con el fin de mejorar la estabilidad a la luz del día, se desea una pequeña penetración de oxígeno usando una barrera al oxígeno con reducida propiedad de barrera al oxígeno, preferiblemente usando un menor grosor de la capa superior y con alcohol polivinílico que tiene un menor grado de hidrólisis. Debido a un buen equilibrio de estos elementos, se puede obtener una propiedad optimizada para el precursor.

La capa superior también puede incluir un componente seleccionado de los compuestos de la solución de goma descrita anteriormente.

Exposición

El paso de exposición en forma de imagen se lleva a cabo fuera de prensa en una filmadora, es decir un aparato de exposición adecuado para exponer en forma de imagen el precursor por un láser tal como un láser diodo, que emite alrededor de 830 nm, un láser NdYAG, que emite alrededor de 1060 nm, un láser violeta, que emite alrededor de 400 nm, o un láser de gas tal como láser Ar, o por una exposición UV modulada digital, por ejemplo por medio de dispositivos especulares digitales, o por una exposición convencional en contacto con una máscara. En una realización preferida de la presente invención, el precursor se expone en forma de imagen por un láser que emite luz IR o luz violeta.

Pre calentamiento

Después de este paso de exposición en forma de imagen y antes del paso de lavado, el precursor se puede precalentar en una unidad de precalentamiento, preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 80°C a 150°C y preferiblemente durante un tiempo de parada de aproximadamente 5 segundos a 1 minuto. Esta unidad de precalentamiento puede incluir un elemento de calentamiento, preferiblemente una lámpara IR, una lámpara UV, aire calentado o un rodillo calentado.

En otra realización de la presente invención, el precursor no es pretratado después del paso de exposición en forma de imagen y antes del paso de lavado.

Lavado

Después del paso de exposición en forma de imagen o cuando hay un paso de precalentamiento, después del paso de precalentamiento, y antes del paso de revelado de goma, el precursor se lava en una estación de prelavado, por lo que se quita al menos parte de la capa superior suministrando un líquido de lavado, es decir, agua o una solución acuosa, al recubrimiento del precursor. El líquido de lavado es preferiblemente agua, más preferiblemente agua del grifo.

El término acuoso incluye agua o mezclas de agua con disolventes orgánicos miscibles en agua tales como alcoholes, por ejemplo metanol, etanol, 2-propanol, butanol, alcohol isoamílico, octanol, alcohol cetílico, etc; glicoles, por ejemplo etilen glicol; glicerina; N-metil pirrolidona; metoxipropanol; y cetonas, por ejemplo 2-ptoponona y 2-butanona, etc. El solvente orgánico miscible en agua puede estar presente en estas mezclas de a lo sumo 50% en peso, preferiblemente menos de 20% en peso, más preferiblemente menos de 10% en peso, muy preferiblemente no

ES 2 321 205 T3

hay solvente orgánico en la solución acuosa. La solución acuosa puede incluir además un compuesto solubilizado o dispersado en agua o una mezcla de agua y un solvente miscible en agua. Tales compuestos se pueden seleccionar de los compuestos de la solución de goma descrita anteriormente.

- 5 El líquido de lavado usado en este paso tiene preferiblemente una temperatura del orden de entre 15°C y 85°C, más preferiblemente entre 18°C y 65°C, muy preferiblemente entre 20°C y 55°C.

10 La estación de prelavado incluye al menos una unidad de prelavado donde el líquido de lavado es aplicado al precursor mediante una técnica de rociado, chorro, inmersión o recubrimiento, incluyendo recubrimiento por rotación, recubrimiento por rodillo, recubrimiento por ranura o recubrimiento por fotograbado, o por frotación con una compresa impregnada o por vertido, o a mano o en un aparato automático. Se prefieren las técnicas de rociado, chorro, inmersión o recubrimiento.

15 Un ejemplo de una boquilla pulverizadora que puede ser usada en la técnica de rociado, es una boquilla pulverizadora asistida por aire del tipo SUJ1, que se puede obtener comercialmente de Spraying System Belgium, Bruselas. La boquilla pulverizadora se puede montar a una distancia de 50 mm a 200 mm entre boquilla y el sustrato receptor. La tasa de flujo de la solución pulverizadora se puede poner a 7 ml/min. Durante el proceso de pulverización se puede usar una presión de aire en el rango de $4,80 \times 10^5$ Pa en el cabezal pulverizador. Esta capa se puede secar durante el proceso de rociado y/o después del proceso de rociado. Los ejemplos típicos de boquillas de chorro que se puede usar en la técnica de chorro, son boquillas de inyección de tinta y boquillas de chorro de válvula.

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

- 25 El líquido de lavado usado en el paso de prelavado se puede recoger en un depósito y el líquido de lavado se puede usar varias veces. El líquido de lavado se puede rellenar añadiendo agua dulce y/o solución acuosa fresca al depósito de la unidad de prelavado. Dicha agua dulce y solución acuosa fresca son respectivamente agua y solución acuosa que no se han usado antes para lavar un precursor. En una forma alternativa, el líquido de lavado puede ser usado solamente una vez, es decir, solamente se aplica agua dulce o solución acuosa fresca al recubrimiento preferiblemente por una técnica de rociado o chorro. Preferiblemente se usa agua del grifo en esta forma alternativa.

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

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

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

- 60 En otra realización de la presente invención, el líquido de lavado usado en cada una de las unidades de prelavado también se puede regenerar sacando material insoluble presente en el líquido de lavado. La presencia de material insoluble en el líquido de lavado se puede producir por varias razones, por ejemplo por lavado de un recubrimiento conteniendo pigmento, por evaporación de solvente o agua del líquido de lavado, o por sedimentación, coagulación o floculación de componentes en el líquido de lavado. El material insoluble se puede quitar por varias técnicas tales como filtración, ultrafiltración, centrifugación o decantación. Un aparato adecuado para desechar una solución residual tal como el líquido de lavado de la presente invención se describe en EPA 747 773. El aparato puede ser conectado al depósito de una unidad de prelavado para regenerar el líquido de lavado usado por circulación del líquido de lavado sobre un filtro o una membrana de filtro. El líquido de lavado se puede hacer circular sobre el filtro o membrana de filtro de forma continua, periódicamente o durante el tiempo de lavado, o la circulación es regulada por la medición

de la turbidez o transparencia (es decir, la transmisión óptica) del líquido de lavado por lo que la circulación empieza cuando la turbidez excede de un valor superior y se para cuando se alcanza un valor bajo. El valor de turbidez superior e inferior se puede elegir en relación al grado deseado de purificación, generalmente la transmisión óptica del líquido de lavado no es inferior a 50% de su valor al inicio, preferiblemente no inferior a 80%, más preferiblemente no inferior a 95%.

En la presente invención, al menos parte de la capa superior se quita en el paso de lavado, se quita preferiblemente más de 50% de la capa superior, más preferiblemente más de 80%, muy preferiblemente más de 95%. Según una realización preferida de la presente invención, la capa fotopolimerizable se extrae sustancialmente o solubiliza en el paso de lavado por lo que el líquido de lavado usado en el paso de lavado no contiene componentes de la capa fotopolimerizable en una concentración de menos de 2% en peso, más preferiblemente menos de 1% en peso de estos ingredientes de la capa fotopolimerizable, muy preferiblemente menos de 0,5% en peso. Los componentes de la capa fotopolimerizable que se omiten preferiblemente todo lo posible en el líquido de lavado, son monómero polimerizable, monómero multifuncional, iniciador, inhibidor y/o sensibilizador.

Procesado de goma

Después de este paso de lavado, el precursor se revela en una estación de engomado aplicando una solución de goma al recubrimiento del precursor, quitando por ello las zonas no expuestas de la capa fotopolimerizable del soporte y engomando la plancha en un solo paso. La estación de engomado incluye al menos una unidad de engomado donde la goma se aplica al precursor por una técnica de rociado, chorro, inmersión o recubrimiento o por frotación con una compresa impregnada o por vertido, o a mano o en un aparato automático.

Un ejemplo de una boquilla pulverizadora que puede ser usada en la técnica de rociado, es una boquilla pulverizadora asistida por aire del tipo SUJ1, que se puede obtener comercialmente de Spraying Systems Belgium, Bruselas. La boquilla pulverizadora se puede montar a una distancia de 50 mm a 200 mm entre la boquilla y el sustrato receptor. La tasa de flujo de la solución pulverizadora se puede poner a 7 ml/min. Durante el proceso de pulverización se puede usar una presión de aire en el rango de $4,80 \times 10^5$ Pa en el cabezal pulverizador. Esta capa se puede secar durante el proceso de rociado y/o después del proceso de rociado. Los ejemplos típicos de boquillas de chorro que pueden ser usadas en la técnica de chorro, son boquillas de inyección de tinta y boquillas de chorro de 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 se aplica la goma al recubrimiento. La goma usada en el paso de revelado se puede recoger en un depósito y la goma se puede utilizar varias veces. La goma se puede rellenar añadiendo una solución de relleno al depósito de la unidad de engomado. En una forma alternativa, la solución de goma puede ser usada solamente una vez, es decir, solamente se aplica solución de goma inicial al recubrimiento preferiblemente mediante una técnica de rociado o chorro. Dicha solución de goma inicial es una solución de goma que no ha sido usada antes para revelar un precursor y tiene la misma composición que la solución de goma usada en el inicio del revelado.

Dicha solución de relleno es una solución que se puede seleccionar de una solución de goma inicial, una solución concentrada de goma, una solución diluida de goma, una solución de un surfactante no iónico, agua, una solución de un tampón que tiene un pH del orden de entre 4 y 7 o una goma de cocción. Una solución de goma concentrada o diluida es una solución incluyendo una concentración más alta, respectivamente más baja, de aditivos de goma como se ha definido anteriormente. Se puede añadir una solución concentrada de goma como solución de relleno cuando la concentración de productos activos es inferior a un nivel deseado en la solución de goma. Se puede usar una solución de goma diluida o agua cuando la concentración de productos activos es superior a un nivel deseado en la solución de goma o cuando la viscosidad de la solución de goma se incrementa o cuando el volumen de la solución de goma es inferior a un nivel deseado, por ejemplo debido a evaporación del solvente o agua. Se puede añadir una solución de un surfactante no iónico o una solución de un tampón cuando la solución de goma necesita una concentración más alta de un surfactante o cuando el pH de la solución de goma tiene que ser controlado a un valor de pH deseado o a un valor de pH deseado en un rango de dos valores de pH, por ejemplo entre 4 y 7.

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

La solución de goma usada en este paso tiene preferiblemente una temperatura del orden de entre 15°C y 85°C, más preferiblemente entre 18°C y 65°C, muy preferiblemente entre 20°C y 55°C.

En una realización preferida de la presente invención, la estación de engomado incluye una primera y una segunda unidad de engomado por 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 se puede revelar en primer lugar en la primera unidad de engomado con solución de goma que ha sido usada en la segunda unidad de engomado, y, posteriormente, se

puede revelar en la segunda unidad de engomado con solución de goma inicial preferiblemente mediante una técnica de rociado o chorro. En una forma alternativa, la primera y la segunda unidad de engomado tienen preferiblemente la configuración de un sistema de cascada, por lo que la solución de goma usada para revelar el precursor en la primera y la segunda unidad de engomado está respectivamente presente en un primer y un segundo depósito, y por lo que la solución de goma del segundo depósito rebosa al primer depósito cuando se añade solución de relleno a la segunda unidad de engomado. Opcionalmente, también se puede añadir una solución de relleno a la primera unidad de engomado y esta solución de relleno puede ser la misma o distinta de la solución de relleno añadida a la segunda unidad de engomado, por ejemplo, se puede añadir una solución de goma diluida, una solución de un surfactante no iónico o agua como relleno a la primera unidad de engomado.

En otra realización de la presente invención, la estación de engomado incluye una primera, una segunda y una tercera unidad de engomado por 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 se puede revelar en primer lugar en la primera unidad de engomado con solución de goma que ha sido usada en la segunda unidad de engomado, posteriormente se puede revelar en la segunda unidad de engomado con solución de goma que ha sido usada en la tercera unidad de engomado, y finalmente se puede revelar en la tercera unidad de engomado con solución de goma inicial preferiblemente mediante una técnica de rociado o chorro. En una forma alternativa, la primera, la segunda y la tercera unidad de engomado tienen preferiblemente la configuración de un sistema de cascada, por lo que la solución de goma usada para revelar el precursor en la primera, segunda y tercera unidad de engomado está respectivamente presente en un primer, un segundo y un tercer depósito, y por lo que la solución de goma del tercer depósito rebosa al segundo depósito cuando se añade solución de relleno a la tercera unidad de engomado, y por lo que la solución de goma del segundo depósito rebosa al primer depósito. Opcionalmente, también se puede añadir una solución de relleno a la(s) unidad(es) de engomado segunda y/o tercera y esta solución de relleno puede ser la misma o distinta solución de relleno que la añadida a la tercera unidad de engomado, por ejemplo, se puede añadir una solución de goma diluida, una solución de un surfactante no iónico o agua como relleno a la segunda o primera unidad de engomado. En otra opción, también se puede añadir dos soluciones de relleno diferentes a una unidad de engomado, por ejemplo una solución de goma inicial y agua.

En otra realización de la presente invención, la solución de goma usada en cada una de las unidades de engomado puede ser regenerada sacando material insoluble presente en la solución de goma de una unidad de engomado. La presencia de material insoluble en la solución de goma se puede producir por varias razones, por ejemplo por revelado de un recubrimiento conteniendo pigmento, por evaporación de solvente o agua de la solución de goma, o por sedimentación, coagulación o floculación de componentes en la solución de goma. El material insoluble se puede quitar de forma continua o discontinua por varias técnicas tales como filtración, ultrafiltración, centrifugación o decantación. Un aparato adecuado para desechar una solución productora de desechos tal como la solución de goma de la presente invención se describe en EP-A 747 773. El aparato puede estar conectado al depósito de una unidad de engomado para regenerar la solución de goma usada por circulación de la solución de goma sobre un filtro o una membrana de filtro. La solución de goma se puede hacer circular sobre el filtro o membrana de filtro de forma continua, periódicamente o durante el tiempo de revelado, o la circulación es regulada por la medición de la turbidez o transparencia (es decir, la transmisión óptica) de la solución de goma, por lo que la circulación empieza cuando la turbidez excede de un valor superior y se para cuando se alcanza un valor bajo. El valor de turbidez superior e inferior se puede elegir en relación al grado deseado de purificación, generalmente la transmisión óptica de la solución de goma no es inferior a 50% de su valor al inicio, preferiblemente no inferior a 80%, más preferiblemente no inferior a 95%.

45 *Secado*

Según otra realización de la presente invención, la plancha se puede secar después del paso de procesado de 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 de calentamiento seleccionado de una lámpara IR, una lámpara UV, un rodillo de metal calentado o aire calentado. En una realización preferida de la presente invención, la plancha se seca con aire calentado como es conocido en la sección de secado de una reveladora clásica.

55 *Cocción*

Según otra realización de la presente invención, la plancha se puede calentar en una unidad de cocción, opcionalmente después de secar la plancha. En una realización preferida de la presente invención, cuando la plancha se calienta en una unidad de cocción, el precursor se revela usando una goma de cocción y la solución de goma se rellena preferiblemente añadiendo una goma de cocción de relleno. Dicha goma de cocción de relleno es una solución que puede ser seleccionada de una goma de cocción inicial, es decir, una solución que tiene la misma composición que la goma de cocción usada al inicio del revelado, una goma de cocción concentrada o una goma de cocción diluida, es decir, una solución que tiene una concentración más alta, respectivamente, más baja de aditivos que la goma de cocción inicial, y agua.

La unidad de cocción puede contener al menos un elemento de calentamiento seleccionado de una lámpara IR, una lámpara UV, un rodillo de metal calentado o aire calentado. La plancha se calienta preferiblemente en la unidad de cocción a una temperatura superior a 150°C y menor que la temperatura de descomposición del recubrimiento, más

ES 2 321 205 T3

preferiblemente entre 200°C y 295°C, muy preferiblemente entre 250°C y 290°C. Generalmente se usa un tiempo de calentamiento más largo cuando se utiliza una temperatura de calentamiento más baja, y se usa un tiempo de calentamiento más corto cuando se utiliza una temperatura de calentamiento más alta. La plancha se calienta preferiblemente durante un período de tiempo de menos de 10 minutos, más preferiblemente menos de 5 minutos, muy preferiblemente menos de 2 minutos.

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

En otra realización de la presente invención, el paso de secado y el paso de calentamiento se pueden combinar en un solo paso donde la plancha, después del paso de revelado de goma, se seca y calienta en una estación integrada de secado-cocción.

Aparato único

Según otra realización de la presente invención, la estación de prelavado y la estación de engomado están acopladas conjuntamente mecánicamente por medios de transporte de plancha, opcionalmente la estación de prelavado también está acoplada por medios mecánicos de transporte de plancha a la unidad de precalentamiento. La estación de engomado también puede estar acoplada mecánicamente por medios de transporte de plancha a la unidad de secado. La estación de secado también puede estar acoplada mecánicamente por medios de transporte de plancha a la unidad de cocción. La estación de engomado también puede estar acoplada mecánicamente por medios de transporte de plancha a la unidad integrada de secado-cocción.

Según otra realización preferida de la presente invención, dicha estación de precalentamiento, dicha estación de prelavado y dicha estación de engomado están integradas en uno solo aparato A, donde el precursor expuesto en forma de imagen es opcionalmente pretratado en primer lugar, posteriormente lavado en una estación de prelavado y finalmente revelado en una estación de engomado. En dicho aparato A, una unidad de secado también puede estar integrada para formar un solo aparato B, donde la plancha, después del revelado de goma, se puede secar más. En dicho aparato B, una unidad de cocción puede estar integrada también para formar un solo aparato C, donde la plancha, después del secado, se puede calentar más. En dicho aparato A, una unidad integrada de secado-cocción puede estar integrada además en un solo aparato D, donde la plancha, después del revelado de la goma, se puede secar y calentar más en un paso.

Según otra realización preferida de la presente invención, cada aparato A, B, C o D está acoplado además a dicha filmadora por medios mecánicos de transporte de plancha donde el precursor está blindado a la luz ambiente.

Ejemplos

Preparación del soporte de aluminio S-1

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

El soporte así obtenido se caracterizaba por una aspereza superficial Ra de 0,35-0,4 μm medida con un interferómetro NT1100, y tenía un peso anódico de 3,0 g/m².

Preparación de la capa fotosensible P-1

Las composiciones de recubrimiento para la capa fotosensible P-1 se prepararon mezclando los ingredientes especificados en la tabla 2. La solución resultante se recubrió en un soporte. Después del recubrimiento, la plancha se secó durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación. La cantidad aplicada resultante es 1,20 g/m².

ES 2 321 205 T3

TABLA 2

Composiciones de las soluciones de la capa fotosensible

| COMPOSICIÓN/INGREDIENTES | P-1 |
|---|--------|
| Koma 30 (1) (g) | 138,20 |
| FST 426R (2) (g) | 8,82 |
| Mono Z1620 (3) (g) | 93,13 |
| Heliogene Blue D7490 (4) (g) | 55,97 |
| DISB (5) (g) | 2,92 |
| HABI (6) (g) | 4,42 |
| MBT (7) (g) | 0,20 |
| Hostanox 03 (8) (g) | 0,34 |
| Edaplan LA411 (9) (g) | 0,68 |
| Dowanol PM (10) (g) | 526,39 |
| Butanona (g) | 168,92 |
| <p>(1) Koma 30 es un copolímero de vinil butiral, alcohol vinílico y acetato de vinilo, esterificado con ácido trimelítico, 13,9% en peso, que se puede obtener comercialmente de Clariant</p> | |
| <p>(2) FST 426R es una solución en 2-butanona conteniendo 88,2% en peso de un producto de reacción de 1 mol de 2,2,4-trimetilhexametildisocianato y 2 moles de hidroxietilmetacrilato (viscosidad 3,30 mm²/s a 25°C)</p> | |
| <p>(3) Mono Z1620 es una solución en 2-butanona conteniendo 30,1% en peso de un producto de reacción de 1 mol de hexametildisocianato, 1 mol de 2-hidroxietilmetacrilato y 0,5 mol de 2-(2-hidroxietil)-piperidina (viscosidad 1,7 mm²/s a 25°C)</p> | |
| <p>(4) Heliogene azul D7490 dispersión (9,9% en peso, viscosidad 7,0 mm²/s a 25°C), denominación comercial de BASF, definido en EP 1 072 956</p> | |
| <p>(5) DISB es 1,4-di[3,5-dimetoxi, 4-isobutoxi-estiril]benceno</p> | |
| <p>(6) HABI es 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-1,2-bisimidazol</p> | |

ES 2 321 205 T3

| | |
|----|---|
| | (7) MBT es 2-mercaptobenzotiazol |
| 5 | (8) Hostanox 03 es un antioxidante fenólico, que se puede obtener comercialmente de Clariant |
| 10 | (9) Edaplan LA411 es un surfactante (solución de 10% en peso en Dowanol PM® marca comercial de Dow Chemical Company) obtenido de Munzing Chemie |
| 15 | (10) Dowanol PM es propilenglicol monometil éter, marca comercial de Dow Chemical Company. |

Preparación de la capa de recubrimiento superior OC-1

20 Encima de la capa fotosensible se recubrió una solución en agua con la composición definida en la tabla 3 y se secó a 110°C durante 2 minutos. El recubrimiento superior protector así formado OC-1 tiene un grosor seco de 1 g/m².

TABLA 3

Composición de la solución de recubrimiento superior

| | COMPONENTE | OC-1 |
|----|--|--------|
| 30 | Alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis 88%, viscosidad 4 mPa·s en una solución de 4% en peso a 20°C (g)) | 9,73 |
| 35 | Alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis 88%, viscosidad 8 mPa·s en una solución de 4% en peso a 20°C (g)) | 4,25 |
| 40 | Alcohol polivinílico totalmente hidrolizado (grado de hidrólisis 98%, viscosidad 6 mPa·s en una solución de 4% en peso a 20°C (g)) | 8,50 |
| 45 | Acticide LA 1206 (1) (g) | 0,05 |
| | Lupasol P (2) (g) | 0,23 |
| 50 | Lutensol A8 (3) (g) | 0,22 |
| | Agua (g) | 977,03 |
| 55 | (1) Acticide LA1206 es un biocida, que se puede obtener comercialmente de Thor | |
| 60 | (2) Lupasol P es una solución a 50% en peso de un polietileno imina en agua, que se puede obtener comercialmente de BASF | |
| 65 | (3) Lutensol A8 (90% en peso) es un agente tensioactivo, que se puede obtener comercialmente de BASF | |

ES 2 321 205 T3

Preparación de la plancha de imprimir

El precursor se representó con una energía de $25 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ en una filmadora violeta Advantage DL3850 (Direccionalidad: 1270 dpi). Después de la exposición en forma de imagen, el precursor de plancha se pretrató y reveló en una unidad procesadora VSP-85 (que se puede obtener de Agfa). Dado que una unidad de procesado VSP-85 está diseñada para revelado alcalino convencional de planchas de impresión fotopoliméricas, la configuración de la unidad procesadora se cambió para este ejemplo. Para el ejemplo solamente se usan cuatro secciones: sección de precalentamiento, sección de prelavado, sección de revelado y sección de secado. Las secciones de lavado y engomado se dejan a un lado. La velocidad de transporte de las planchas de impresión a través del procesador es 1,2 m/min.

En la sección de precalentamiento se puso una temperatura de plancha de 110°C (medida en el lado trasero del precursor de plancha de impresión).

Después del precalentamiento, el precursor de plancha se lava en la sección de prelavado seguido de revelado en la sección de revelado. La sección de prelavado (30 I) se llena con agua del grifo, la sección de revelado (43 I) se llena con una solución Gum-1. La temperatura del prelavado y revelado es temperatura ambiente. Relleno de las cantidades de prelavado (agua del grifo) a $500 \text{ ml}/\text{m}^2$, relleno de las cantidades de revelador (solución Gum-1) a $15 \text{ mV}/\text{m}^2$. En la sección de prelavado se quita al menos parte de la capa superior de la plancha de imprimir, en la sección de revelado se quita el resto de las partes no expuestas del soporte.

La plancha obtenida exhibía una limpieza excelente y se obtuvieron buenas impresiones sin virado mediante impresión en una prensa Heidelberg GT046.

Gum-1 es una solución preparada de la siguiente manera:

A 750 g de agua desmineralizada se añadieron con agitación

100 ml de Dowfax 3B2 (que se puede obtener comercialmente de Dow Chemical)

31,25 g de 1,3-benceno ácido disulfónico sal disódica (que se puede obtener de Riedel de Haan)

31,25 ml de Versa TL77 (un ácido sulfónico de poliestireno que se puede obtener de Alco Chemical)

10,4 g de citrato trisódico dihidrato,

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

2,08 g de Poliox WSRN-750 (que se puede obtener de Union Carbide) y también se añadió agua desmineralizada a 1000 g.

El pH es entre 7,2 y 7,8

En otro experimento se preparó un precursor de plancha de impresión con el mismo soporte de Al y capa foto como los descritos anteriormente, pero con la composición de solución de recubrimiento superior de la tabla 4 (OC-2) por recubrimiento de P-1 y OC-2 en S-1 en una recubridora automática.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 321 205 T3

TABLA 4

Composición de la solución de recubrimiento superior (OC-2)

| | | |
|----|--|--------|
| 5 | COMPONENTE | OC-2 |
| 10 | Alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis 88%, viscosidad 4 mPa·s en una solución de 4% en peso a 20°C (g)) | 22,48 |
| 15 | Acticide LA1206 (1) (g) | 0,05 |
| 20 | Lupasol P (2) (g) | 0,23 |
| 25 | Lutensol A8 (3) (g) | 0,22 |
| 30 | Agua (g) | 977,03 |
| | (1) Acticide LA1206 es un biocida, que se puede obtener comercialmente de Thor | |
| | (2) Lupasol P es una solución a 50% en peso de una polie- tilen imina en agua, que se puede obtener comercialmente de BASF | |
| | (3) Lutensol A8 (90% en peso) es un agente tensioactivo, que se puede obtener comercialmente de BASF | |

Posteriormente se pudo procesar 1000 planchas de impresión (1030 X 800 mm) procesadas en la unidad procesadora VSP-85, adaptada según esta invención como se ha descrito en el ejemplo anterior. Se obtuvo una excelente limpieza de todas las planchas de impresión.

Se repitió el experimento, por lo que la sección de prelavado del procesador se dejó a un lado. Así, después del precalentamiento, las planchas de impresión se revelaron inmediatamente en la solución Gum-1 (tasa de relleno = 15 ml/m²). Durante este experimento se observó un fuerte aumento de la viscosidad de la solución de goma (debido a una acumulación de ingredientes del recubrimiento superior y la capa fotosensible en la solución de goma), por lo que el procesado resultó difícil.

45

50

55

60

65

ES 2 321 205 T3

REIVINDICACIONES

1. Un método de hacer una plancha de impresión litográfica incluyendo los pasos de:

- 5 a) proporcionar un precursor de plancha de impresión litográfica incluyendo
- (i) un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto de una capa hidrófila,
- 10 (ii) un recubrimiento en dicho soporte, incluyendo una capa fotopolimerizable, una capa superior y, opcionalmente, una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte,
- donde dicha capa fotopolimerizable incluye un compuesto polimerizable, un iniciador de polimerización y un ligante,
- 15 b) exponer en forma de imagen dicho recubrimiento en una filmadora,
- c) opcionalmente, calentar el precursor en una unidad de precalentamiento,
- 20 d) lavar el precursor en una estación de prelavado aplicando agua o una solución acuosa al recubrimiento, quitando por ello al menos parte de la capa superior, y
- e) revelar el precursor en una estación de engomado aplicando una solución de goma al recubrimiento del precursor, quitando por ello las zonas no expuestas de la capa fotopolimerizable del soporte y engomando la plancha en un solo paso.
- 25

2. Un método según la reivindicación 1, donde dicha estación de prelavado incluye al menos una unidad de prelavado donde se aplica agua o una solución acuosa al precursor por una técnica de rociado, chorro, inmersión o recubrimiento.

30 3. Un método según la reivindicación 2, donde al menos una de dichas unidades de prelavado está provista de al menos un rodillo para frotar y/o cepillar el recubrimiento mientras se aplica agua o una solución acuosa al recubrimiento por una técnica de rociado, chorro, recubrimiento o inmersión.

35 4. Un método según la reivindicación 2 o 3, donde dicha agua o una solución acuosa en dicha unidad de prelavado se rellena con agua dulce o solución acuosa fresca donde dicha agua dulce o dicha solución acuosa fresca es agua o una solución acuosa que no ha sido usada antes para lavar un precursor.

40 5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha estación de prelavado incluye una primera y una segunda unidad de prelavado.

6. Un método según la reivindicación 5, donde dichas unidades de prelavado primera y segunda tienen la configuración de un sistema de cascada por lo que el agua o solución acuosa de la segunda unidad de prelavado rebosa a la primera unidad de prelavado.

45 7. Un método según la reivindicación 5, donde el precursor se lava en la primera unidad de prelavado con agua o una solución acuosa, usada en la segunda unidad de lavado, y donde, posteriormente, el precursor se lava más en la segunda unidad de prelavado con agua dulce o una solución acuosa, que no ha sido usada anteriormente para lavar un precursor.

50 8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, por lo que la capa superior se quita en el paso (d) al menos 50% en peso con relación al peso total de la capa superior.

55 9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde dicha capa superior incluye un alcohol polivinílico que tiene una viscosidad de a lo sumo 10 mPA·s, medida en una solución acuosa de 4% en peso a 20°C según DIN 53 015.

60 10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde dicha capa superior está presente en dicho precursor en una cantidad del orden de entre 1,75 y 0,25 g/m².