



**INPI**  
INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE  
INDUSTRIAL  
Assinado  
Digitalmente

**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DA ECONOMIA  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

## **CARTA PATENTE Nº PI 0811197-9**

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

**(21) Número do Depósito:** PI 0811197-9

**(22) Data do Depósito:** 15/05/2008

**(43) Data da Publicação do Pedido:** 04/12/2008

**(51) Classificação Internacional:** G03F 7/029; G03F 7/031; C07C 41/30; C08F 2/50.

**(30) Prioridade Unionista:** EP 07108957.7 de 25/05/2007; US 60/940,106 de 25/05/2007.

**(54) Título:** PRECURSOR DE PLACA DE IMPRESSÃO LITOGRÁFICA, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MISTURAS DE SENSIBILIZANTES E MÉTODO PARA MANUFATURAR UMA PLACA DE IMPRESSÃO

**(73) Titular:** AGFA NV, Pessoa Jurídica. Endereço: SEPTESTAAT 27, B-2640 MORTSEL, BÉLGICA(BE), Belga

**(72) Inventor:** JAN VENNEMAN; PAUL CALLANT; ALEXANDER WILLIAMSON; PETER HENDRIKX.

**Prazo de Validade:** 10 (dez) anos contados a partir de 02/04/2019, observadas as condições legais

**Expedida em:** 02/04/2019

Assinado digitalmente por:

**Liane Elizabeth Caldeira Lage**

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

**PRECURSOR DE PLACA DE IMPRESSÃO LITOGRAFICA, PROCESSO**  
**PARA A PREPARAÇÃO DE MISTURAS DE SENSIBILIZANTES E**  
**MÉTODO PARA MANUFATURAR UMA PLACA DE IMPRESSÃO**

Campo da Invenção

5                Refere-se a presente invenção a um precursor de placa de impressão litográfica que compreende uma camada de gravação de imagem, sendo a dita camada de gravação de imagem fotopolimerizável quando da exposição à luz que é dotada de um comprimento de onda de 300 até  
10 500 nm e que contém uma mistura de sensibilizantes. A invenção refere-se igualmente a um método para manufaturar uma placa de impressão.

Antecedentes da Invenção

15                Na impressão litográfica, uma chamada mestra de impressão, tal como uma placa para impressão, é montada em um cilindro da impressora. A mestra carrega uma imagem litográfica na sua superfície e é obtida uma cópia de impressão pela aplicação de tinta à dita imagem e então transferindo-se a tinta da mestra para um mate-  
20 rial receptor, o qual é tipicamente papel. Na impressão litográfica convencional, chamada "úmida", tinta, bem como uma solução de fonte aquosa (também chamada líquido de umedecimento) são fornecidas à imagem litográfica, a qual consiste de áreas oleofílicas (ou hidrófobas, isto é, aceitadoras de tinta, repulsoras de  
25 água), bem como áreas hidrófilas (ou oleófobas, isto é, aceitadoras de água, repulsoras de tinta). Na chamada impressão "driográfica", a imagem litográfica consiste

de áreas aceitadoras de tinta e contrárias a tinta (repulsoras de tinta) e durante a impressão dtriográfica, somente tinta é aplicada à mestra.

As mestras de impressão são, de um modo geral, obtidas pelo chamado método de computador-para-película (CtF) em que várias etapas pré-prensa, tais como seleção de face de tipo, varredura, separação de cores, separação, retenção, traçado e imposição são realizadas digitalmente e cada seleção de cor é transferida para a película de artes gráficas utilizando-se um assentador de imagem. Depois do processamento, a película pode ser usada como uma máscara para a exposição de um material de imagem chamado precursor de placa e depois do processamento e processamento de placa obtém-se uma placa de impressão que pode ser usada como uma mestra. Desde cerca de 1995, o chamado método de "computador-para-placa" (CtP) alcançou grande interesse. Este método, também chamado de "direto à placa", contorna a criação da película porque o documento digital é transferido diretamente para um precursor de placa por meio um chamado assentador de placa. Um precursor de placa para o CtP é freqüentemente chamado uma placa digital.

A grosso modo, as placas digitais podem ser divididas em três categorias: (i) placas de prata, que funcionam de acordo com o mecanismo de transferência por difusão de sal de prata; (ii) placas de fotopolímero que contêm uma composição fotopolimerizável a qual endurece quando da exposição à luz, e (iii) placas tér-

micas nas quais o mecanismo de formação de imagem é disparado por calor ou mediante a conversão de luz em calor. As placas térmicas são principalmente sensibilizadas para emissão de lasers de infravermelho a 830 nm ou 1064 nm. As placas de fotopolímeros típicas são sensibilizadas para luz visível, principalmente para exposição por um laser Ar (488 nm) ou um laser FD-YAG (532 nm). A disponibilidade em grande escala de diodos de laser azuis ou violeta de baixo custo, originalmente desenvolvidos para armazenamento de dados por meio de DVD, possibilitou a produção de assentadores de placas operando sob comprimento de onda mais curto. Mais especificamente, conceberam-se lasers semicondutores emitindo de 350 a 450 nm utilizando-se um material InGaN. Uma vantagem dos assentadores de placas violeta, em comparação com os assentadores de placas de luz visível, são as condições de luz segura aperfeiçoadas. Os diodos de laser, emitindo luz violeta com um comprimento de onda em torno de 405 nm ( $\pm 15$  nm) são atualmente os diodos de laser violeta disponíveis comercialmente mais importantes.

As placas de foto-polímero de uma maneira geral contêm um monômero polimerizável, um aglutinante, um foto-iniciador e um corante de sensibilização. A EP-A 985 683, EP-A 1 048 982 e EP-A 1 070 990 expõem uma composição que compreende um composto de titanoceno como foto-iniciador e corantes específicos como sensibilizantes para a faixa de comprimento de onda de 350 a

450 nm. A EP-A 1 035 435 expõe um derivado de 1,3-diidro-1-oxo-2H-indeno como corante de sensibilização. Na EP-A 1 091 247 encontra-se exposta uma ampla gama de corantes para a faixa de comprimento de onda de 300 até 5 1200 nm.

Para possibilitar tempos de exposição curtos com os diodos de laser azul ou violeta disponíveis comercialmente, resultando em um rendimento mais elevado (isto é, números mais altos de precursores de placa de impressão que possam ser expostas em um determinado intervalo de tempo) existe uma necessidade em aumentar a sensibilidade das composições fotopolimerizáveis sensíveis a violeta. A EP-A 1 349 006 e a WO2005/029187 expõem uma composição fotopolimerizável que utiliza intensificadores de brilho ópticos, por exemplo, distirilbenzenos, como sensibilizantes, adequados para exposição com diodos de laser violeta. Na EP-A 1 621 928, encontra-se exposta uma composição que é fotopolimerizável na absorção de luz na faixa de comprimentos de onda de 300 a 450 nm, a composição compreendendo um aglutinante, um composto polimerizável, um sensibilizante e um foto-iniciador, em que o sensibilizante é um composto de fluoreno conjugado por intermédio de uma ligação dupla ou tripla com um grupo aromático ou heteroaromático. Da mesma forma, na EP-A 1 591 242 e 1 688 792, encontram-se expostos distiril-benzenos como sensibilizantes eficientes para a faixa de comprimento de onda de 300 a 450 nm.

As composições fotopolimerizáveis descritas em EP-A 1 349 006, WO2005/029187 e EP-A 1 621 928 são de sensibilidade suficientemente alta para permitir a exposição com luz violeta que é dotada de uma densidade de energia, medida na superfície da placa, de 100  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  ou menos.

Um problema associado com os sensibilizantes citados anteriormente pode ser o comportamento de cristalização crítico na camada fotopolimerizável. A formação de cristais pode diminuir localmente a eficiência de polimerização, resultando em áreas nas partes com imagem do precursor parcialmente ou completamente removidas durante a revelação. Uma vez que estas áreas podem não pegar suficientemente tinta durante a impressão, poderá obter-se uma qualidade de impressão deficiente, por vezes inaceitável. A ocorrência destes defeitos de cristalização pode tornar-se ainda mais acentuada quando o precursor de placa de impressão é armazenado antes da exposição e revelação, isto é, a estabilidade de armazenamento do precursor é inferior.

Para evitar a ocorrência de cristalização do sensibilizante a WO2005/029187 propõe o uso de um sensibilizante que é dotado de uma solubilidade em metilacetona (MEK) de pelo menos 15 g/kg medida a 20°C. Sensibilizantes altamente preferidos de acordo com WO2005/029187 são distirilbenzenos dotados de substituintes ramificados nos anéis de benzeno. Entretanto, os precursores de placa de impressão que compreendem estes

sensibilizantes podem ter ainda uma estabilidade em armazenamento deficiente, o que pode resultar em placas de impressão dotadas de uma qualidade de impressão deficiente devida a defeitos de cristalização.

## 5 Sumário da Invenção

Um objetivo da presente invenção é proporcionar precursores de placas de impressão litográficas que compreendem uma camada de gravação de imagem que é fotopolimerizável quando da exposição à luz dotada de um comprimento de onda de 300 nm até 500 nm, caracterizados por o dito precursor ser dotado de uma estabilidade em armazenamento muito boa, uma alta sensibilidade e proporcionar, quando da exposição e revelação, placas de impressão com excelente propriedade litográfica.

Outro objetivo consiste em proporcionar um método para manufaturar uma placa de impressão em que se utiliza um laser emissor de luz dotado de um comprimento de onda de 300 nm até 500 nm, e tendo preferentemente uma densidade de energia, medida na superfície da placa, de 100  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  ou menos e resultar em placas de impressão com excelente qualidade de impressão.

O primeiro objetivo da invenção é alcançado pela provisão de um precursor de placa de impressão litográfica que compreende uma camada de gravação de imagem, sendo que a dita camada de gravação de imagem compreende uma mistura de sensibilizantes tais como definidos na reivindicação 1. Outras concretizações preferidas encontram-se descritas nas reivindicações depen-

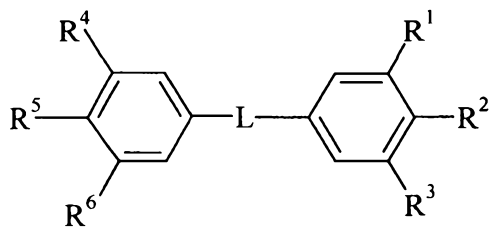
dentes.

O segundo objetivo da invenção é realizado por meio de um método para manufaturar uma placa de impressão que compreende as etapas de (i) proporcionar um precursor de placa de impressão litográfica tal como  
 5 definido na reivindicação 1, (ii) expor o precursor com um laser emissor de luz dotado de um comprimento de onda de 300 nm até 500 nm e tendo preferentemente uma densidade de energia, medida na superfície da placa, de  
 10 100  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  ou menos, (iii) opcionalmente pré-aquecer o precursor exposto e (iv) revelar o precursor exposto. Outras concretizações preferidas estão descritas nas reivindicações dependentes.

#### Descrição Detalhada da Invenção

##### 15 Sensibilizantes

Constatou-se que os precursores de placas de impressão litográfica que compreendem uma mistura de sensibilizantes, em que a dita mistura compreende pelo menos dois sensibilizantes de acordo com a fórmula I,



Fórmula I

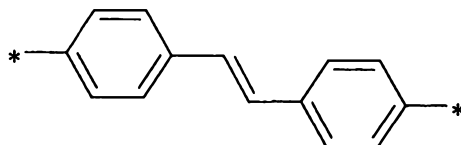
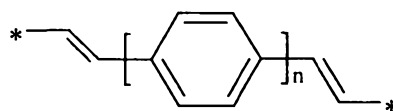
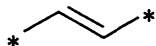
em que

R<sup>1</sup> até R<sup>6</sup> representam, independentemente, um átomo de hidrogênio, um grupo alquila opcionalmente substituído,  
 25 um grupo alcoxila opcionalmente substituído, um grupo

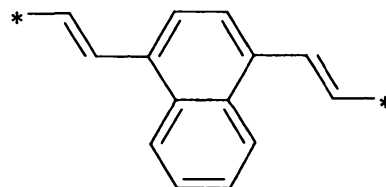
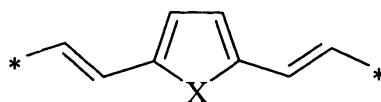
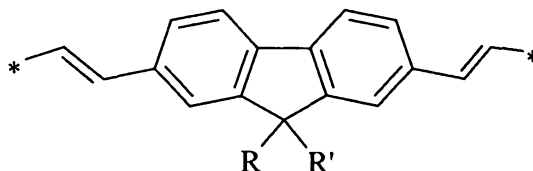


ciano, um átomo de halogênio, um grupo dialquilamino;  
 um grupo alquilarilamino ou um grupo diarilamino grupo;  
 L é um grupo de ligação bivalente opcionalmente substi-  
 tuído, selecionado a partir da lista que consiste de:

5



10



15

;

em que

n é um inteiro de 0 a 2;

X representa S, O ou NR<sup>x</sup>;

\* representa as posições de ligação do grupo de ligação

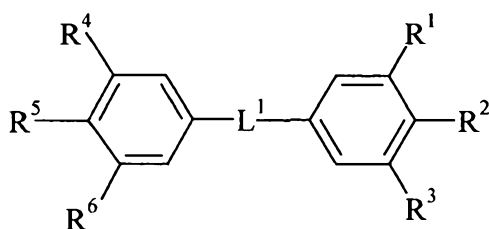
L aos grupos fenila da fórmula I;

R, R' e R<sup>x</sup> representam um grupo alquila opcionalmente substituído;

com a condição de que pelo menos um sensibilizante da dita mistura seja um sensibilizante assimétrico em que R<sup>1</sup> ≠ R<sup>4</sup> ou R<sup>2</sup> ≠ R<sup>5</sup> ou R<sup>3</sup> ≠ R<sup>6</sup> e em que a quantidade total de sensibilizantes assimétricos na dita mistura é pelo menos 25 por cento, em peso, em relação ao peso total da dita mistura,

são caracterizados por uma estabilidade de armazenamento e propriedades litográficas aperfeiçoadas. Descobriu-se que essa mistura de sensibilizantes tem menos tendência a cristalizar-se na camada fotopolimerizável em comparação com os sensibilizantes individuais e comparada a outras misturas de sensibilizantes.

Em uma concretização preferida, a dita mistura de sensibilizantes é uma mistura de sensibilizantes de acordo com fórmula II,

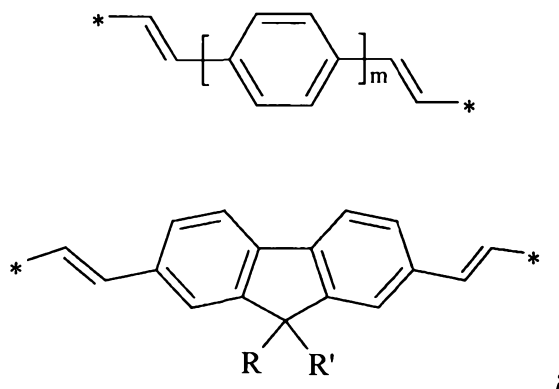


Fórmula II

em que

R<sup>1</sup> até R<sup>6</sup> têm o mesmo significado que na fórmula I;

L<sup>1</sup> é um grupo de ligação bivalente opcionalmente substituído selecionado a partir da lista que consiste de:



5 em que

$m$  é 1 ou 2, com maior preferência  $m$  é 1.

$R$  e  $R'$  representam um grupo alquila opcionalmente substituído;

\* representa as posições de ligação do grupo de ligação  
10  $L^1$  aos grupos fenila da Fórmula II;

com a condição de que pelo menos um sensibilizante da dita mistura seja um sensibilizante assimétrico em que  $R^1 \neq R^4$  ou  $R^2 \neq R^5$  ou  $R^3 \neq R^6$  e em que a quantidade total de sensibilizantes assimétricos na dita  
15 mistura é pelo menos 25 por cento, em peso, em relação ao peso total da dita mistura.

Os sensibilizantes de acordo com a Fórmula I ou II em que  $R^1 = R^4$ ,  $R^2 = R^5$  e  $R^3 = R^6$  são chamados sensibilizantes simétricos, enquanto aqueles de acordo com a  
20 Fórmula I ou II em que  $R^1 \neq R^4$  ou  $R^2 \neq R^5$  ou  $R^3 \neq R^6$  são chamados sensibilizantes assimétricos.

A mistura da presente invenção compreende pelo menos um sensibilizante assimétrico de acordo com a Fórmula I ou II. A mistura pode compreender u, dois,

três ou mais sensibilizantes assimétricos de acordo com a Fórmula I ou II. A quantidade total de sensibilizantes assimétricos na mistura é de pelo menos 25, com maior preferência pelo menos 35, com maior preferência pelo menos 45 por cento, em peso, em relação à quantidade total de sensibilizantes na mistura.

O grupo alquila referido, também o grupo alquila presente nos grupos alcoxila, significa todas as variantes possíveis para cada número de átomos de carbono no grupo alquila, isto é, para três átomos de carbono: n-propila e i-propila; para quatro átomos de carbono: n-butila, i-butila, sec-butila e t-butila; e assim por diante.

Os grupos alquila e alcoxila mencionados podem ser substituídos, por exemplo, com um halogênio, um grupo éster, um grupo éter, um grupo tioéter ou um grupo hidroxila.

Preferentemente,  $R^1$  até  $R^6$  nas Fórmulas I e II são grupos alcoxila, com maior preferência  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  e  $R^6$  são grupos metoxila e  $R^2$  e  $R^5$  são grupos alcoxila que são dotados de 2 até 15 átomos de carbono, preferentemente dotados de 3 até 12 átomos de carbono, com maior preferência tendo de 4 até 10 átomos de carbono.

Com maior preferência, a mistura de sensibilizantes de acordo com as Fórmulas I e II compreende pelo menos um sensibilizante em que  $R^5$  ou  $R^2$  são grupos alcoxila ramificados que são dotados de 3 até 15 átomos de carbono, com maior preferência tendo de 4 até 10 átomos

de carbono. Particularmente preferidos,  $R^5$  ou  $R^2$  são grupos alcóxila ramificados que compreendem um átomo de carbono assimétrico, por exemplo, 2-butoxila e 1-(2-etil)hexoxila.

5 Um átomo de carbono assimétrico é caracterizado por quatro diferentes substituintes no átomo de carbono. Um sensibilizante que compreende um átomo de carbono assimétrico é caracterizado por dois estereoisômeros também chamados de enantiômeros. No presente pedido,  
10 do, um sensibilizante que compreende um ou mais átomos de carbono assimétricos e, portanto, caracterizado por dois ou mais estereoisômeros é referido como um sensibilizante. Uma mistura de estereoisômeros de um único sensibilizante dotado de um ou mais átomos de carbono  
15 assimétricos não é uma mistura de sensibilizantes de acordo com a presente invenção. Sensibilizantes diferentes referidos na descrição e nas reivindicações significam sensibilizantes com cada um deles dotado de uma fórmula química diferente. Por exemplo, sensibilizantes  
20 diferentes de acordo com a Fórmula I ou II são cada um, preferentemente, caracterizados por pelo menos um substituinte diferente selecionado a partir de  $R^1$  até  $R^6$ .

Preferentemente, a mistura de sensibilizantes de acordo com a Fórmula I ou II compreende menos de 25  
25 por cento, em peso, com maior preferência menos do que 10 por cento, em peso, com maior preferência nenhum sensibilizante de acordo com a Fórmula I ou II dos quais a solubilidade é menor do que 7,5 por cento, em

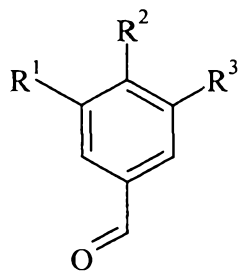
peso, em 1-metoxi-2-propanol a 80°C. Estes sensibilizantes de baixa solubilidade de acordo com a Fórmula I ou II são freqüentemente caracterizados por substituintes altamente simétricos, por exemplo,  $R^2 = R^5 =$  metoxila, 2-propoxila, 3-pentoxila, ciclopentiloxila ou cicloexiloxila.

A mistura de sensibilizantes compreende pelo menos dois, com maior preferência pelo menos três sensibilizantes de acordo com a Fórmula I ou II. Em vista de uma preparação preferida da mistura de sensibilizantes, a mistura preferentemente compreende 3, 6, 10 ou 15, com maior preferência 3 ou 6, sensibilizantes diferentes.

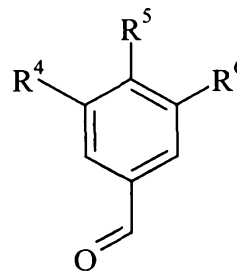
A mistura de sensibilizantes de acordo com a presente invenção pode compreender dois ou mais sensibilizantes de acordo com a Fórmula I ou II que têm o mesmo grupo de ligação L ou  $L^1$  ou pode compreender dois ou mais sensibilizantes que têm um grupo de ligação L ou  $L^1$  diferente.

Uma solução de uma mistura de sensibilizantes de acordo com a Fórmula I e II pode ser preparada por adição dos sensibilizantes individuais da mistura à solução. Para este tipo de misturas, os sensibilizantes individuais são preparados separadamente, tal como se encontra descrito nos exemplos. Preferentemente, entretanto, a mistura de sensibilizantes de acordo com a Fórmula II é preparada *in situ* por reação de pelo menos dois aldeídos diferentes de acordo com as Fórmulas III

e IV,

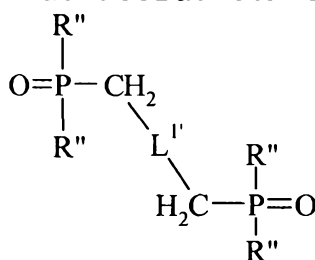


Fórmula III



Fórmula IV

com um bis-fosfonato de acordo com a Fórmula V,



5

Fórmula V

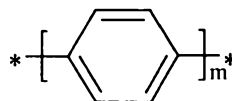
em que

R¹ a R⁶ têm o mesmo significado que na Fórmula I;

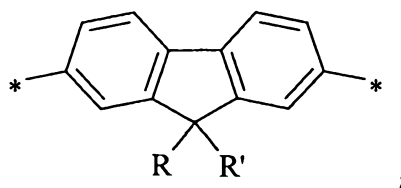
R'' representa um grupo alcoxila ou um grupo fenila;

10

L' representa um grupo de ligação bivalente opcionalmente substituído, selecionado a partir da lista que consiste de:



15

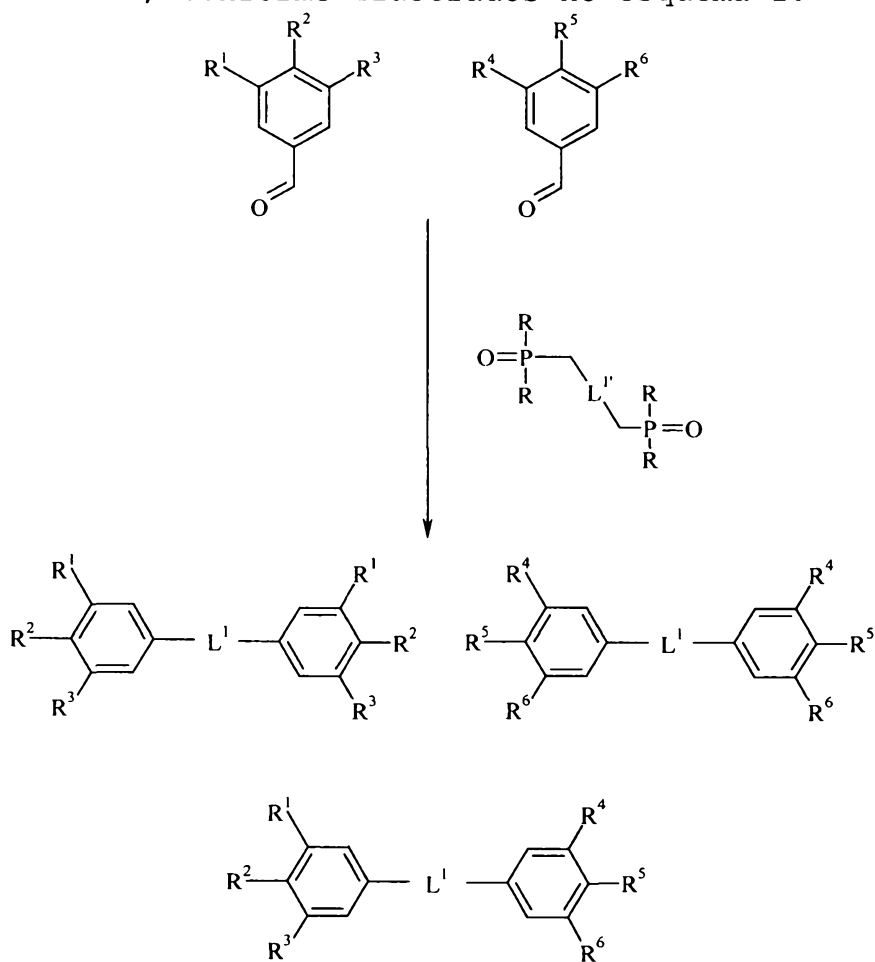


em que

m é 1 ou 2, com maior preferência m é 1.

R e R' representam um grupo alquila opcionalmente substituído.

Quando são utilizados dois aldeídos diferentes de acordo com as Fórmulas III e IV, obtém-se uma mistura de três sensibilizantes diferentes de acordo com a  
 5 Fórmula II: dois sensibilizantes simétricos e um assimétrico, conforme ilustrados no esquema I.



Esquema I

10 Quando se utilizam três aldeídos diferentes, obtém-se uma mistura de seis sensibilizantes diferentes de acordo com a Fórmula II: três sensibilizantes simétricos e três sensibilizantes assimétricos. Quando se



utilizam quatro aldeídos diferentes, obtém-se uma mistura de dez sensibilizantes diferentes de acordo com a Fórmula II: quatro sensibilizantes simétricos e seis assimétricos, e assim por diante.

5           Pela variação da quantidade relativa de diferentes aldeídos, a relação de diferentes sensibilizantes na mistura pode ser ajustada.

          Preferentemente, a mistura de sensibilizantes de acordo com a presente invenção compreende sensibilizantes, preferentemente sensibilizantes de acordo com a  
10           Fórmula I ou II, cujos espectros de absorção são aproximadamente idênticos, isto é, a absorção máxima dos diferentes sensibilizantes que compõem a mistura difere em não mais do que 25 nm, com maior preferência em não  
15           mais do que 10 nm, com maior preferência não mais do que 5 nm.

          A quantidade total de sensibilizantes na camada fotopolimerizável situa-se preferentemente entre 1 e 10 por cento, em peso, com maior preferência entre 2,5 e  
20           7,5 por cento, em peso, em relação à quantidade total de ingredientes não-voláteis.

#### Foto-iniciador

          A camada fotopolimerizável compreende um ou mais fotoiniciador(s), capazes de iniciarem uma reação  
25           de polimerização na exposição com luz actínica, preferentemente quando da exposição com luz que tem um comprimento de onda de 300 nm a 500 nm, com maior preferência na exposição com luz que tem um comprimento de

onda de 350 nm a 450 nm, quando usado em combinação com a mistura de sensibilizantes de acordo com a presente invenção.

Fotoiniciadores conhecidos que podem ser usados são: cetonas aromáticas, sais de ônio aromáticos, peróxidos orgânicos, compostos tio, compostos de hexaarilbisimidazol, compostos de éster de cetooxima, compostos de borato, compostos de azínio, compostos de metalloceno, compostos de éster ativo e compostos que têm uma  
5 ligação de carbono-halogênio. Muitos exemplos específicos de tais compostos são encontrados em EP-A 1 091 247 (parágrafo [0068] até [0095]), WO2005/111 717 (página 16 até página 31) e EP-A 1 491 536 (parágrafo [0046] até parágrafo [0080]).  
10

Compostos de hexarilbisimidazol, compostos de titanoceno, compostos de trialometila ou sais de ônio são preferentemente usados na forma de um fotoiniciadores, com maior preferência os compostos de titanoceno e hexarilbisimidazol. Os compostos de titanoceno preferidos encontram-se, por exemplo, descritos na  
15 EP-A 1 491 536 (parágrafo [66] e [67]).  
20

Fotoiniciadores particularmente preferidos são os compostos de hexaarilbisimidazol (HABI). Os métodos de preparação destes compostos encontram-se descritos em DE 1 470 154 e seu uso em composições fotopolimerizáveis encontra-se descrito em EP 024 629, EP 107 792, US 4 410 621, EP 215 453 e DE 3 211 312. Derivados preferidos são, por exemplo, 2,4,5,2',4',5'-hexafenil-  
25

bisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetrafe-  
 nilbisimidazol, 2,2'-bis(2-bromofenil)-4,5,4',5'-tetra-  
 fenilbisimidazol, 2,2'-bis(2,4-diclorofenil)-4,5,4',5'-  
 tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-  
 5 -tetraquis(3-metoxifenil)bisimidazol, 2,2'-bis(2-cloro-  
 fenil)-4,5,4',5'-tetraquis(3,4,5-trimetoxifenil)-bis-  
 imidazol, 2,5,2',5'-tetraquis(2-clorofenil)-4,4'-bis  
 (3,4-dimetoxifenil)bisimidazol, 2,2'-bis(2,6-dicloro-  
 fenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-  
 10 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 e 2,2'-  
 bis(2,6-difluorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol.

Uma mistura de dois ou mais fotoiniciadores di-  
 15 ferentes pode ser usada na presente invenção.

Tipicamente, a quantidade do fotoiniciador va-  
 ria de 0,01 até 30 por cento, em peso, preferencialmen-  
 te de 0,5 até 20 por cento, em peso, em relação ao peso  
 total dos componentes não voláteis da camada fotopolí-  
 20 merizável.

#### Co-iniciador

Co-iniciadores, tais como descritos na EP 107  
 792, podem estar presentes na camada fotopolimerizável  
 para aumentar mais a sensibilidade. Os co-iniciadores  
 25 preferidos são compostos de enxofre, especialmente ti-  
 óis tais como, por exemplo, 2-mercaptobenzotiazol, 2-  
 mercaptobenzoxazol ou 2-mercapto-benzimidazol. Outros  
 co-iniciadores preferidos são politióis tais como ex-

postos na WO2006/048443 e WO2006/048445. Estes politióis podem ser usados em combinação com os tióis descritos anteriormente, preferentemente com 2-mercapto-benzotialol.

5           A quantidade de co-iniciador de uma maneira geral varia de 0,01 até 10%, em peso, preferentemente de 0,1 até 2%, em peso, em relação ao peso total dos componentes não voláteis da composição fotopolimerizável.

Compostos polimerizáveis

10           A camada fotopolimerizável compreende um ou mais monômero(s) ou oligômero(s) polimerizável(s). O(s) monômero(s) ou oligômero(s) preferido(s) são compostos etilenicamente não-saturados. Estes compostos que contêm ligação dupla etilenicamente não-saturados têm pelo  
15 menos uma, preferentemente de 2 até 6, ligações terminais etilenicamente não-saturadas.

Os monômeros preferidos incluem ésteres de um ácido carboxílico (por exemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido crotônico, ácido  
20 isocrotônico, e ácido maléico) e um composto de álcool poliídrico alifático, tais como: diacrilato de etileno glicol, diacrilato de trietileno glicol, diacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de tetrametileno glicol, diacrilato de propileno glicol, diacrilato de neopentil  
25 glicol, triacrilato de trimetilolpropano, tri(acrilóiloxipropil)éter de trimetilolpropano, triacrilato de trimetiloletano, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de 1,4-cicloexanodiol, diacrilato de tetrae-

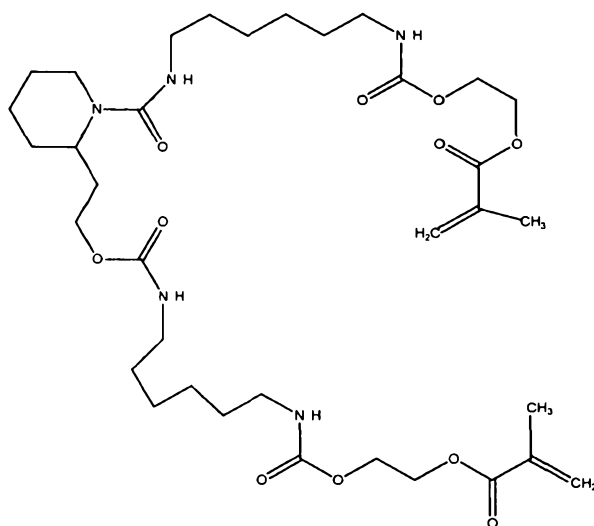
tileno glicol, diacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de dipentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de sorbitol, tetraacrilato de sorbitol, pentaacrilato de sorbitol, hexaacrilato de sorbitol, isocianurato de tri(acriloiloxietila), dimetacrilato de tetrametileno glicol, dimetacrilato de trietileno glicol, dimetacrilato de neopentil glicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetiloletano de trimetacrilato, dimetacrilato de etileno glicol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de dipentaeritritol, hexametacrilato de dipentaeritritol, pentametacrilato de dipentaeritritol, trimetacrilato de sorbitol, tetrametacrilato de sorbitol, bis[p-(3-metacriloxi-2-hidroxipropoxi)fenil]dimetililmetano, e bis[p-(metacriloxietoxi)fenil]dimetilmetano, diitaconato de etileno glicol, diitaconato de propileno glicol, diitaconato de 1,5-butanodiol, diitaconato de 1,4-butanodiol, diitaconato de tetrametileno glicol, diitaconato de pentaeritritol, e tetraitaconato de sorbitol, dicrotonato de etileno glicol, dicrotonato de tetrametileno glicol, dicrotonato de pentaeritritol, tetradicrotonato de sorbitol, diisocrotonato de etileno glicol, diisocrotonato de pentaeritritol, e tetraisocrotonato de sorbitol, dimaleato de etileno glicol, dimalea-

to de trietileno glicol, dimaleato de pentaeritritol e tetramaleato de sorbitol.

Outros monômeros preferidos incluem amidas de um ácido carboxílico não-saturado e um composto de amina poliídrica alifática, tais como: bisacrilamida de metileno e, bismetacrilamida de metileno, bisacrilamida de 1,6-hexametileno, bismetacrilamida de 1,6-hexametileno, tris-acrilamida de dietilenotriamina, bisacrilamida de xilileno e bismetacrilamida de xilileno.

Outros monômeros preferidos incluem compostos de uretana que contêm duas ou mais ligações etilenicamente não-saturadas. Estes compostos polimerizáveis são produtos de reação de um composto de poliisocianato, que contêm dois ou mais grupos de isocianato, com um álcool multifuncional dos quais os grupos hidroxila são parcialmente ou completamente esterificados com ácido (met)acrílico. Os compostos particularmente preferidos são preparados por reação de hidroxialquil(met)acrilatos com diisocianatos, tais como expostos na DE 28 22 190 e DE 20 64 079.

Outros monômeros preferidos contêm grupos amino primários, secundários e em particular terciários, grupos tio ou enol, tais como expostos em EP 1 349 006 (parágrafo [0014] até [0024]). Um exemplo de um monômero particularmente preferido é:



A quantidade total de compostos polimerizáveis tipicamente varia de 10 até 90 por cento, em peso, preferentemente a partir de cerca de 20 até 80 por cento, em peso, em relação ao peso total dos componentes não voláteis da camada fotopolimerizável.

#### Aglutinante

O aglutinante da camada fotopolimerizável pode ser selecionado a partir de uma ampla série de polímeros ou co-polímeros orgânicos. Da mesma maneira, poderá ser usada uma mistura de dois ou mais polímeros ou co-polímeros diferentes. O aglutinante selecionado pode ser diferente na dependência do processo de revelação do precursor de placa de impressão, para assegurar remoção completa das áreas sem imagem da camada fotopolimerizável durante a revelação.

Os polímeros adequados para serem usados como aglutinantes podem incluir resinas (met)acrílicas, resinas de acetal de polivinila, resinas de poliuretana, resinas de poliamida, resinas de epóxido, resinas de

polistireno e resinas de poliéster.

Os polímeros ou co-polímeros preferidos utilizáveis como aglutinante encontram-se expostos em WO2005/111727 (página 17 ln.21 até página 20 ln.3) e  
5 WO2005/029187 (página 16 ln.26 até página 18 ln.11).

Na concretização em que se utiliza um revelador alcalino no processo de revelação o aglutinante é preferentemente insolúvel na água, porém solúvel ou pelo menos intumescível nas soluções aquosas-alcalinas. Os  
10 aglutinantes preferidos contêm um grupo ácido tal como um grupo carboxila, um grupo sulfona ou um grupo fosfato. Particularmente preferidos e amplamente conhecidos são os polímeros ou co-polímeros que contêm grupos carboxila, em particular polímeros ou co-polímeros que  
15 contêm unidades monoméricas de ácidos carboxílicos  $\alpha, \beta$ -não-saturados e/ou unidades monoméricas de ácidos dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -não-saturados. Exemplos específicos são polímeros ou co-polímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido vinilacético, ácido  
20 maléico ou ácido itacônico. Os aglutinantes preferidos têm um número ácido, expresso como mg KOH/g polímero, que varia de 10 até 250, preferentemente de 20 até 200.

Quando a revelação é realizada em uma solução de goma ou na prensa por aplicação de tinta e/ou solução de fonte, o aglutinante preferentemente não contém  
25 substancialmente um grupo ácido. Tais aglutinantes preferentemente têm um número ácido, expresso como mg KOH/g polímero de 20 ou menos, com maior preferência de



10 ou menos. Os aglutinantes preferidos são copolímeros de éster de ácido (met)acrílico, tais como um co-polímero de um éster de alquila ou aralquila de ácido (met)acrílico com um éster de ácido (met)acrílico  
5 que contém uma unidade de  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  ou  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$  em R do resíduo de éster ( $-\text{COOR}$ ) do éster (met)acrílico. O grupo alquila no éster de alquila de ácido (met)acrílico é preferentemente um grupo alquila que tem de 1 a 5 átomos de carbono, com maior preferência  
10 um grupo metila. Exemplos preferidos do éster de aralquila de ácido (met)acrílico incluem benzil(met)acrilato.

Em vista do aperfeiçoamento das propriedades de revelação em uma solução aquosa, o aglutinante preferentemente compreende grupos hidrófilos, por exemplo,  
15 um grupo hidroxila, um grupo carboxilato, um grupo hidroxietila, um grupo etilenoxila, um grupo aminopropila, um grupo amônio, um grupo amida ou um grupo carbo-

20 Aglutinantes particularmente adequados quando a revelação é realizada em uma solução de goma ou na prensa são os copolímeros de acetato de vinila e álcool de vinila que compreendem álcool de vinila em uma quantidade de 10 até 98 mol%, preferentemente entre 35 e 95  
25 mol%, com maior preferência entre 40 e 75 mol%, particularmente preferido entre 50 e 65 mol% de álcool de vinila. O valor de éster, medido pelo método tal como definido em DIN 53 401, dos copolímeros de acetato de

vinila e álcool de vinila varia preferentemente entre 25 e 700 mg KOH/g, com maior preferência entre 50 e 500 mg KOH/g, com maior preferência entre 100 e 300 mg KOH/g. A viscosidade dos copolímeros de acetato de vinila é medida em uma solução aquosa a 4%, em peso, a 20°C tal como definida em DIN 53 015 e a viscosidade varia preferentemente entre 3 e 60 mPa.s, com maior preferência entre 4 e 30 mPa.s, com maior preferência entre 5 e 25 mPa.s. O peso molecular médio  $M_w$  dos copolímeros de acetato de vinila e álcool de vinila varia preferentemente entre 5.000 e 500.000 g/mol, com maior preferência entre 10.000 e 400.000 g/mol, com maior preferência entre 15.000 e 250.000 g/mol.

Outros aglutinantes particularmente preferidos para a concretização em que a revelação é realizada em uma solução de goma ou na prensa são copolímeros de acetais de vinila, acetato de vinila e álcool de vinila. Estes copolímeros podem ser preparados partindo-se de polivinilacetatos: o polivinilacetato é primeiro hidrolisado parcialmente para formar um copolímero de acetato de vinila e álcool de vinila, seguido por uma acetilização parcial do álcool de vinila por reação com um aldeído. Os aldeídos mais comuns são formaldeído e butiraldeído resultando em vinilformal ou vinilbutiral, preferentemente vinilbutiral. Os monômeros de vinilbutiral são hidrófobos, enquanto os monômeros de álcool de vinila e/ou acetato de vinila são hidrófilos. A hidrofobicidade do aglutinante pode influenciar a aceita-

ção de tinta e a extensão de passagem, enquanto a hidrofili-  
cidade do aglutinante pode influenciar a capacidade de revelação, especialmente quando a revelação é realizada em prensa ou em uma solução de goma. Pela ajustagem da relação de butiral de vinila versus álcool de vinila e acetato de vinila, a hidrofobicidade-hidrofili-  
5 cidade do aglutinante pode ser otimizada. Uma esterificação parcial do co-polímero com ácidos policarboxílicos, por exemplo, ácido trimelítico, pode in-  
10 troduzir grupos de ácido carboxílico no co-polímero para otimizar ainda mais a hidrofobicidade-hidrofili-  
cidade do aglutinante.

Quando a revelação é realizada em uma solução de goma ou na prensa pela aplicação de tinta e/ou solu-  
15 ção de fonte, a camada fotopolimerizável também pode compreender um polímero tal como descrito no PCT/EP2006/068619 não publicado (depositado em 17-11-2006). De acordo com esta concretização preferida a camada fotopolimerizável compreende um polímero que con-  
20 têm um grupo ácido e um composto que contém nitrogênio básico capaz de neutralizar o dito grupo ácido, ou a dita camada fotopolimerizável compreende um polímero que contém um grupo ácido que é neutralizado por um composto que contém nitrogênio básico.

25 O aglutinante também pode compreender um grupo funcional reticulável na cadeia principal ou uma cadeia lateral. Um grupo reticulável é capaz de reticular o aglutinante polimérico na exposição. O grupo funcional

reticulável pode ser um grupo etilenicamente não-saturado, um grupo amino, um grupo epóxido, um grupo tiol, um átomo de halogênio ou um sal de ônio. Preferentemente, o aglutinante polimérico contém um grupo etilenicamente não-saturado. Exemplos de aglutinantes reticuláveis adequados estão expostos em EP 1 748 317 (parágrafo [0075] até [0084]). O teor do grupo reticulável (teor de ligação dupla não-saturada de radical-polimerizável determinado por titulação de iodo) no polímero aglutinante é preferentemente de 0,1 até 10,0 mmol, com maior preferência de 1,0 até 7,0 mmol, e com maior preferência de 2,0 até 5,5 mmol, por g de polímero aglutinante. A propriedade de reticulação do aglutinante pode aumentar a durabilidade das áreas de imagem da placa de impressão e, portanto, aperfeiçoar a extensão de passagem.

Os polímeros orgânicos usados como aglutinantes têm um peso molecular médio típico  $M_w$  entre 600 e 200.000, preferentemente entre 1.000 e 100.000.

A quantidade de aglutinante(s) de uma maneira geral varia de 10 até 90%, em peso, preferentemente de 20 até 80%, em peso, em relação ao peso total dos componentes não voláteis da composição.

A quantidade total dos compostos polimerizáveis em relação à quantidade total de aglutinante situa-se preferentemente entre 4,0 até 0,5, com maior preferência de 2,0 até 1,0.

Polímero hidrófilo

Um polímero hidrófilo pode ser adicionado à camada fotopolimerizável para aumentar a capacidade de revelação. Exemplos adequados do polímero hidrófilo incluem aqueles que têm um grupo hidrófilo tal como um grupo hidroxila, um grupo carboxila, um grupo carboxilato, um grupo hidroxietila, um grupo polioxietila, um grupo hidroxipropila, um grupo polioxipropila, um grupo amino, um grupo aminoetila, um grupo aminopropila, um grupo amônio, um grupo amida, um grupo carboximetila, um grupo ácido sulfônico e um grupo ácido fosfórico. Exemplos específicos dos mesmos incluem goma arábica, caseína, gelatina, derivados de amido, carboximetilcelulose e seus sais de sódio, acetato de celulose, alginato de sódio, co-polímeros de acetato de *cinul* - ácido maléico, co-polímeros de estireno-ácido maléico, ácidos poliacrílicos e seus sais, ácidos poli(met)acrílicos e seus sais, homopolímeros e co-polímeros de hidroxietil(met)acrilato, homopolímeros e co-polímeros de hidroxipropil(met)acrilato, homopolímeros e co-polímeros de hidroxibutil(met)acrilato, glicóis de polietileno, polímeros de hidroxipropileno, álcoois de polivinila, acetatos de polivinila hidrolisados, formal polivinila, butiral polivinila, pirrolidona polivinila, homopolímeros e polímeros de (met) acrilamida. O polímero hidrófilo tem preferentemente um peso molecular ponderal médio de 5.000 ou mais, com maior preferência de 10.000 até 300.000. O polímero hidrófilo pode ser compreendido por um polímero aleatório, um polímero de blocos ou um

polímero de enxerto. O teor do polímero hidrófilo previsto na camada de gravação de imagem situa-se, preferentemente, em 20 por cento, em peso, ou menos, com maior preferência em 10 por cento, em peso, ou menos, em relação ao teor de sólidos completo da camada de gravação de imagem.

Polímeros hidrófilos particularmente preferidos são aqueles expostos no EP-A 06 120 509 não publicado, em que o polímero hidrófilo é um polímero dotado de pelo menos 1 mol, por cento, de uma unidade monomérica capaz de interagir com o suporte e pelo menos 30 mol, por cento, de uma unidade monomérica hidrófila. No EP-A 06 120 509 o polímero hidrófilo é usado em combinação com um composto promotor de aderência não polimérico, com o dito composto compreendendo um grupo capaz de interagir com a superfície de alumínio. O polímero hidrófilo e o composto promotor de aderência também podem ser incorporados em uma camada intermediária, posicionada entre o suporte e a camada de gravação de imagem.

#### 20 Tinta de Contraste

O revestimento da placa de impressão litográfica pode compreender ainda um corante. O corante pode ser uma tinta ou um pigmento. Depois a revelação com uma solução de goma ou com um revelador alcalino, pelo menos parte do corante permanece nas áreas de revestimento endurecidas e proporciona uma imagem visível, possibilitando um exame da imagem litográfica nas placas de impressão reveladas. Tintas e/ou pigmentos pre-

feridos encontram-se expostos em WO 2005/111727. Os pigmentos altamente preferidos são ftalocianinas previamente dispersas. A sua quantidade de uma maneira geral varia entre cerca de 1 até 15%, em peso, preferentemente entre cerca de 2 até 7%, em peso, com relação ao peso total dos compostos não voláteis na composição fotossensível. Pigmentos de ftalocianina previamente dispersos particularmente adequados encontram-se expostos em DE 199 15 717 e DE 199 33 139. Dá-se preferência aos pigmentos de ftalocianina isentos de metal.

A composição fotopolimerizável também pode compreender compostos que são submetidos a descoloração ou coloração quando da exposição com luz violeta. Preferem-se os compostos que são submetidos a descoloração ou a coloração por radicais ou ácidos, gerados pela exposição a violeta. Especialmente para a concretização de processamento em prensa desta invenção, tais compostos dão origem a uma imagem copiada que possibilita a inspeção da imagem que vai ser impressa. Várias tintas podem ser usadas para este propósito, por exemplo, tintas de difenilmetano, trifenilmetano, tiazina, oxazina, xanteno, antraquinona, iminoquinona, azo e azometina.

#### Outros ingredientes

A composição fotopolimerizável pode compreender ainda outros ingredientes tais como, por exemplo, agentes tensoativos, inibidores de polimerização, plastificantes, partículas inorgânicas, compostos hidrófilos de baixo peso molecular.

Inibidores preferidos para o uso no revestimento de fotopolímeros encontram-se expostos em US 6.410.205, EP 1.288.720 e WO2005/109103.

Vários agentes tensoativos podem ser adicionados à camada fotopolimerizável. Poderão utilizar-se agentes tensoativos tanto poliméricos quanto de pequenas moléculas. Preferem-se os agentes tensoativos não iônicos. Os agentes tensoativos não iônicos preferidos são polímeros e oligômeros que contêm um ou mais segmentos de poliéter (tais como polietileno glicol, polipropileno glicol, e copolímero de etileno glicol e propileno glicol). Exemplos de agentes tensoativos não iônicos preferidos são copolímeros de blocos de propileno glicol e de etileno glicol (também chamados copolímeros de blocos de óxido de propileno e óxido de etileno); oligômeros de acrilato etoxilados ou propoxilados; e alquilfenóis polietoxilados e álcoois graxos polietoxilados. O agente tensoativo não iônico é preferentemente adicionado em uma quantidade variável entre 0,1 e 30%, em peso, do revestimento, com maior preferência entre 0,5 e 20%, e com maior preferência entre 1 e 15%.

#### Sobrecapa

A sobrecapa compreende preferentemente uma camada de topo, também chamada camada de sobrecapa, sobrecapa ou camada de proteção e tipicamente aplicada sobre a camada de gravação de imagem, que funciona como uma camada de barreira ao oxigênio.

Aglutinantes preferidos que podem ser usados na



camada de topo encontram-se expostos em WO2005/029190 (página 36 linha 3 até página 39 linha 25), US 2007/0020563 (parágrafo [0158]) e EP 1.288.720 (parágrafos [0148] e [0149]). O aglutinante de maior preferência para a camada de topo é álcool de polivinila. O álcool de polivinila tem preferentemente um grau de hidrólise variável entre 74 mol% e 99 mol%. O peso molecular médio ponderal do álcool de polivinila pode ser determinado pela medição da viscosidade de uma solução aquosa a 4%, em peso, a 20°C, tal como definida em DIN 53 015. Este número de viscosidade varia preferentemente entre 3 e 26, com maior preferência entre 3 e 15, com maior preferência entre 3 e 10. Preferentemente, utiliza-se uma mistura de álcoois de polivinila que são dotados de um número de hidrólise e viscosidade diferentes.

Também pode ser usados álcoois de polivinila modificados, por exemplo, álcoois de polivinila dotados de um grupo carboxila e/ou um grupo de ácido sulfônico, preferentemente em conjunto com álcoois de polivinila não modificados.

A espessura de revestimento da camada de topo situa-se preferentemente entre 0,25 e 1,75 g/m<sup>2</sup>, com maior preferência entre 0,30 e 1,30 g/m<sup>2</sup>, com maior preferência entre 0,40 e 1,00 g/m<sup>2</sup>. De acordo com uma concretização de maior preferência da presente invenção, a camada de topo tem uma espessura de revestimento entre 0,25 e 1,75 g/m<sup>2</sup> e compreende um álcool de poli-

vinila dotado de um grau de hidrólise variável entre 74 mol% e 99 mol% e um número de viscosidade tal como definido anteriormente variável entre 3 e 26.

Além de funcionar como uma barreira para oxigênio, a camada de cobertura deve ser facilmente removível durante o processamento e ser suficientemente transparente para a radiação actínica, por exemplo, de 300 até 500 nm. A camada de cobertura pode compreender outros ingredientes, tais como agentes tensoativos ani-  
10 ônicos, por exemplo, sulfato de sódio alquila ou sulfonato de sódio alquila; agentes tensoativos anfóteros, por exemplo, alquilaminocarboxilato e alquilaminodicarboxilato; agentes tensoativos não iônicos, por exemplo, alquil fenila éter de polioxietileno; aditivos,  
15 por exemplo, diaminas de alquilenos alcoxiladas, expostas em EP 1.085.380 (parágrafo [0021] e [0022]); glicerina, partículas inorgânicas, pigmentos, e outros.

#### Camada intermediária - composto promotor de aderência

A camada intermediária opcional pode compreender  
20 der compostos promotores de aderência. Entretanto, estes compostos promotores de aderência também podem ser incorporados na camada fotopolimerizável. O composto promotor de aderência é preferentemente um composto capaz de interagir com o dito suporte, por exemplo, um  
25 composto dotado de uma ligação etilenicamente não saturada polimerizável por adição e um grupo funcional capaz de interagir com o suporte, com maior preferência um grupo funcional capaz de interagir com um suporte de

alumínio granulado e anodizado. Por "interagir" subentende-se cada tipo de reação ou processo físico e/ou químico pelo que, entre o grupo funcional e o suporte, é formada uma ligação que pode ser uma ligação covalente, uma ligação iônica, uma ligação complexa, uma ligação coordenada ou uma ligação de ponte de hidrogênio, e que pode ser formada por meio de um processo de adsorção, uma reação química, uma reação ácido-base, uma reação de formação complexa ou uma reação de um grupo de quelação ou um ligante. O composto promotor de aderência pode ser selecionado a partir de pelo menos um dos compostos de baixo peso molecular ou compostos poliméricos tais como descritos em EP-A 851 299 a partir das linhas 22 na página 3 até à linha 1 na página 4, EP-A 1 500 498 a partir do parágrafo [0023] na página 7 até parágrafo [0052] na página 20, EP-A 1 495 866 parágrafo [0030] na página 5 até parágrafo [0049] na página 11, EP-A 1 091 251 a partir do parágrafo [0014] na página 3 até parágrafo [0018] na página 20, e EP-A 1 520 694 a partir do parágrafo [0023] na página 6 até parágrafo [0060] na página 19. Os compostos preferidos são aqueles compostos que compreendem um grupo de fosfato ou fosfonato como grupo funcional capaz de adsorção no suporte de alumínio e que compreende um grupo reativo de ligação dupla etilênico polimerizável por adição, especialmente aqueles descritos em EP-A 851 299 desde as linhas 22 na página 3 até linha e 1 na página 4 e EP-A 1 500 498 desde o parágrafo [0023] na página 7 até pa-

rágrafo [0052] na página 20. Igualmente preferidos são aqueles compostos que compreendem os grupos tri-alkiloxila silano, doravante também referidos como grupos "trialcoxila silano", em que o alkila é preferentemente metila ou etila, ou em que os grupos trialquilo-xila silano são pelo menos parcialmente hidrolisados para grupos silanol, como grupo funcional capaz de adsorção no suporte, especialmente agentes de acoplamento de silano que são dotados de um grupo reativo de ligação dupla etilênico polimerizável por adição, tal como descrito em EP-A 1.557.262 parágrafo [0279] na página 49 e EP-A 1.495.866 parágrafo [0030] na página 5 até parágrafo [0049] na página 11. O composto promotor de aderência pode estar presente na camada fotopolimerizável em uma quantidade variável entre 1 e 50%, em peso, preferentemente entre 3 e 30%, em peso, com maior preferência entre 5 e 20%, em peso, em relação à quantidade total dos componentes não voláteis da composição. O composto promotor de aderência pode estar presente na camada intermediária em uma quantidade de pelo menos 50%, em peso, preferentemente pelo menos 80%, em peso, com maior preferência pelo menos 90%, em peso, com maior preferência 100%, em peso, em relação à quantidade total dos componentes não voláteis da composição. A camada opcionalmente intermediária tem uma espessura de revestimento variável preferentemente entre 0,001 e 1,5 g/m<sup>2</sup>, com maior preferência entre 0,003 e 1,0 g/m<sup>2</sup>, com maior preferência entre 0,005 e 0,7 g/m<sup>2</sup>.

### Suporte

Um suporte litográfico particularmente preferido é um suporte de alumínio granulado eletromecanicamente e anodizado. O suporte de alumínio tem uma espessura de cerca de 0,1-0,6 mm. Entretanto, esta espessura pode ser alterada apropriadamente na dependência da dimensão da placa de impressão usada e dos montadores de placa em que os precursores de placa de impressão são expostos. A granulação e anodização dos suportes de alumínio é amplamente conhecida. O ácido usado para a granulação pode ser, por exemplo, ácido nítrico ou ácido sulfúrico. O ácido usado para granulação preferentemente compreende cloreto de hidrogênio. Também podem ser usadas misturas de, por exemplo, cloreto de hidrogênio e ácido acético. A relação entre parâmetros de granulação eletroquímica e anodização, tais como tensão de eletrodo, natureza e concentração do eletrólito ácido ou consumo de potência por um lado e a qualidade litográfica obtida em termos de Ra e peso anódico ( $\text{g/m}^2$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formado na superfície de alumínio) pelo outro lado é amplamente conhecida. Maiores detalhes acerca da relação entre vários parâmetros de produção e Ra ou peso anódico podem ser encontrados, por exemplo, no artigo "Management de Change in the Aluminium Printing Industry" by F. R. Mayers, published in the ATB Metallurgie Journal, volume 42 nr. 1-2 (2002) pag. 69.

Os pesos anódicos preferidos estão situados entre 0,5 e 10  $\text{g/m}^2$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com maior preferência entre

1 e 5 g/m<sup>2</sup> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Um substrato de alumínio preferido, caracterizado por uma aspereza de linha de centro média aritmética Ra menor do que 0,45 µm, encontra-se descrito na  
5 EP 1.356.926.

O suporte de alumínio anodizado pode ser submetido a um tratamento chamado pós-anódico para aperfeiçoar as propriedades hidrófilas da sua superfície. Por exemplo, o suporte de alumínio pode ser silicatado por  
10 tratamento da sua superfície com uma solução de silicato de sódio sob temperatura elevada, por exemplo, 95°C. Alternativamente, poderá ser aplicado um tratamento de fosfato que envolve o tratamento da superfície de óxido de alumínio com uma solução de fosfato que pode conter  
15 ainda um fluoreto inorgânico. Além disso, a superfície de óxido de alumínio pode ser enxaguada com uma solução de ácido cítrico ou citrato. Este tratamento pode ser realizado sob temperatura ambiente ou pode ser realizado sob uma temperatura levemente elevada de cerca de 30  
20 até 50°C. Um outro tratamento interessante envolve enxaguar a superfície de óxido de alumínio com uma solução de bicarbonato. Outrossim, a superfície de óxido de alumínio pode ser tratada com ácido polivinilfosfônico, ácido polivinilmetilfosfônico, ésteres de ácido  
25 fosfórico de álcool polivinílico, ácido polivinilsulfônico, ácido polivinilbenzenossulfônico, ésteres de ácido sulfúrico de álcool polivinílico, e acetais de álcoois de polivinila formados por meio de reação com um

aldeído alifático sulfonado.

Outro tratamento pós-anódico de utilidade pode ser realizado com uma solução de ácido poliacrílico ou um polímero que compreende pelo menos 30 mol% de unidades monoméricas de ácido acrílico, por exemplo, GLASCOL E15, um ácido poliacrílico, disponível comercialmente a partir da ALLIED COLLOIDS. Outro tratamento é a chamada vedação dos micro poros tal como se encontra descrita na WO-2005/111717.

10 A otimização do diâmetro de poro e sua distribuição da superfície alumínio granulada e anodizada tal como descrita pode aumentar a vida de prensa da placa de impressão e pode aperfeiçoar a resolução da placa de impressão. A prevenção de poros largos e profundos tam-  
15 bém pode aperfeiçoar o comportamento de tonalização da placa de impressão.

No EP-A 06 110 468 não publicado (depositado em 28-02-2006) encontra-se exposto um método de caracterização da superfície de um alumínio granulado e anodizado. O parâmetro "profundidade de poro média", calculada de acordo com este método de caracterização, relaciona-se com o número e profundidade das covinhas presentes na superfície de alumínio. A profundidade de poro média da superfície de alumínio é preferentemente menor do  
20 que 2,0  $\mu\text{m}$ , com maior preferência menor do que 1,8  $\mu\text{m}$ , com maior preferência menor do que 1,5  $\mu\text{m}$ . O desvio padrão da "profundidade de poro média" é preferentemente menor do que 0,70, com maior preferência menor do

que 0,50, com maior preferência ainda menor do que 0,35.

O suporte de alumínio granulado e anodizado pode ser um material semelhante a folha, tal como uma placa ou ele pode ser um elemento cilíndrico tal como uma luva que pode ser inserida em torno de um cilindro de impressão de uma impressora.

O suporte também pode ser um suporte flexível, o qual pode ser provido com uma camada hidrófila, doravante chamada "camada de base". O suporte flexível é, por exemplo, papel, película plástica ou alumínio. Exemplos preferidos de película plástica compreendem película de tereftalato de polietileno, película de nftalato de polietileno, película de acetato de celulose, película de polistireno, película de policarbonato, e outras. O suporte de película plástica pode ser opaco ou transparente. A camada de base é preferentemente uma camada hidrófila reticulada obtida a partir de um aglutinante hidrófilo reticulado com um agente de endurecimento, tal como formaldeído, glioxal, poliisocianato ou um tetra-alquilortossilicato hidrolisado. Este último é particularmente preferido. A espessura da camada de base hidrófila pode variar na faixa de 0,2 até 25  $\mu\text{m}$  e tem preferentemente de 1 até 10  $\mu\text{m}$ . Maiores detalhes das concretizações preferidas da camada de base podem ser encontradas, por exemplo, na EP-A 1 025 992.

#### Exposição

O método para manufaturar uma placa de impres-



são de acordo com a presente invenção utiliza uma luz actínica emissora de laser. Preferentemente, uma luz emissora de laser dotada de um comprimento de onda de 300 até 500 nm, com maior preferência de 350 até 450 nm e preferentemente tendo uma densidade de energia medida na superfície da placa de 100  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  ou menos.

Preferentemente diodos a laser, altamente preferidos, diodos a laser semicondutores de base InGaN disponíveis comercialmente, dotados de um comprimento de onda de 405 nm, são usados para expor os precursores de placas de impressão litográficas. A potência dos diodos a laser pode estar entre 5 e 200 mW, preferentemente entre 20 mW e 150 mW, com maior preferência entre 50 mW e 80 mW. Um diodo a laser pode ser usado para expor os precursores de placas de impressão litográficas, mas também poderão ser usados vários diodos a laser.

Conhecem-se e podem ser usadas na presente invenção três categorias principais de assentadores de placas, isto é, aparelhagens nas quais as placas de impressão litográficas são expostas no sentido de imagem com um feixe a laser: montadores de placas do tipo leito plano, tambor interno (ITD) e tambor externo (XTD).

Um montador de placa particularmente preferido, uma aparelhagem de tambor externo que emite um ou mais feixes de laser de varredura tendo um comprimento de onda entre 390 e 420 nm e uma densidade de energia, medida na superfície do precursor, de 100  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  ou menos, e um método de preparar uma placa de impressão u-

utilizando-se o assentador de placa, encontra-se exposto no EP-A 06 112 161 não publicado (depositado em 03-04-2006). O tempo de permanência de pixel do feixe de laser de varredura situa-se preferentemente entre 0,5 até 5 10 microssegundos.

Igualmente adequada é a aparelhagem descrita no US2006/0001849 que compreende um cabeçote de formação de imagem que compreende uma pluralidade de diodos a laser que emitem luz de um comprimento de onda entre 10 350 nm e 450 nm. Uma vez que cada ponto na placa de impressão litográfica a ser exposta recebe luz, emitida a partir de uma pluralidade de diodos a laser, podem utilizar-se diodos a laser de baixa potência.

O método exposto no WO2005/111717 que compreende 15 de exposição no sentido de imagem de um precursor de placa de impressão litográfica fotopolimerizável com um tempo de formação de imagem por pixel de 1 milissegundo ou menos utilizando-se uma luz a laser com um comprimento de onda de emissão de 250 nm até 420 nm também 20 pode ser usado na presente invenção.

#### Preaquecimento

As placas de impressão litográficas são opcionalmente submetidas a uma etapa de preaquecimento. Nessa etapa de preaquecimento, realizada depois da exposição 25 no sentido da imagem e antes da revelação, o precursor de placa é aquecido para aumentar ou para acelerar a polimerização e/ou reação de reticulação. A etapa de preaquecimento pode aperfeiçoar as propriedades de

impressão, por exemplo, interpretação dos pequenos pontos ou extensão de passagem, da placa de impressão. Não existe limite de tempo particular entre a exposição e o preaquecimento, mas etapa de preaquecimento é realizada  
5 usualmente dentro de um período de tempo depois da exposição menor do que 10 minutos, preferentemente menor do que 5 minutos, com maior preferência menor do que 1 minuto, com maior preferência o preaquecimento é realizado imediatamente depois da exposição no sentido da  
10 imagem, isto é, dentro de menos que 30 segundos. Nesta etapa de aquecimento o precursor é aquecido a uma temperatura de preferentemente 80°C até 150°C, com maior preferência de 90 até 140°C, com maior preferência de 100°C até 130°C durante preferentemente 1 segundo até 1  
15 minuto, com maior preferência 5 segundos até 45 segundos, com maior preferência 10 segundos até 30 segundos. A unidade de preaquecimento é provida preferentemente com elementos de aquecimento, tais como lâmpadas IR, lâmpadas UV, ar aquecido, um cilindro de metal aquecido  
20 ou borracha de silicone, e assemelhados.

A unidade de preaquecimento é preferentemente conectada com a aparelhagem de revelação para permitir o transporte automático da unidade de preaquecimento para a aparelhagem de revelação em uma única aparelha-  
25 gem. Preferentemente proporciona-se uma seção de refrigeração entre a seção de preaquecimento e a seção de revelação da dita única aparelhagem.

A unidade de preaquecimento, a unidade de reve-

lação também pode ser conectada ao assentador de placa para permitir o transporte automático do precursor exposto à primeira unidade de preaquecimento e então à unidade de revelação. Novamente, poderá ser proporcionada uma seção de refrigeração entre a unidade de preaquecimento e a unidade de revelação.

#### Revelação

##### **Revelador Alcalino**

Os precursores de placa de impressão fotopolimerizáveis são, de acordo com uma concretização da presente invenção, revelados em uma solução aquosa alcalina. Na etapa de revelação, a camada de cobertura completa e a parte não exposta da camada fotossensível são removidas. A remoção (lavagem) da camada de cobertura e a revelação da camada fotossensível podem ser realizadas em duas etapas separadas nesta ordem, mas também podem ser realizadas em uma etapa simultaneamente. Preferentemente a camada de cobertura é removida por lavagem com água antes da etapa de revelação. A remoção por lavagem poderá ser realizada com água fria, mas prefere-se utilizar água quente com a finalidade de acelerar o processo.

Preferentemente a solução de revelador compreende uma solução alcalina aquosa que é dotada de um pH de 9 a 14, sendo particularmente preferido um pH de 11,5 a 13,5. A solução de revelador pode conter uma pequena percentagem, preferentemente menor do que 5%, em peso, de um solvente orgânico miscível em água. Para

ajustar-se o pH da solução utiliza-se preferencialmente um hidróxido alcalino.

Exemplos de ingredientes adicionais preferidos para a solução de revelador compreendem, independentemente ou em combinação, fosfatos alcalinos, carbonatos alcalinos. Bicarbonatos alcalinos, um composto de amina orgânica, silicatos alcalinos, agentes tampão, agentes de complexação, eliminadores de espuma, agentes ativos de superfície e tintas, tais como se encontram descritos, por exemplo, em EP-A 1.273.972, EP-A 1.521.123, WO2005/111717 e na EP-As 1.722.274 e 1.722.275, sendo que os ingredientes adequados não ficam a eles limitados aos mesmos e poderão ser utilizados outros ingredientes.

O método de revelação empregado não fica particularmente limitado, e pode ser conduzido por imersão e agitação da placa em um revelador, removendo-se fisicamente as partes sem imagem, ao mesmo tempo em que são dissolvidas em um revelador por meio, por exemplo, de uma escova, ou aspergindo-se um revelador sobre a placa de maneira a remover as partes sem imagem. O tempo para a revelação é selecionado de maneira que as partes sem imagem são adequadamente removidas, e é selecionado opcionalmente dentro de uma faixa de 5 segundos até 10 minutes. A revelação pode ser realizada sob temperatura ambiente ou sob temperaturas elevadas, por exemplo, entre 25°C e 50°C, com maior preferência entre 25°C e 40°C.

**Solução de goma**

Em outra concretização preferida desta invenção o revelador usado no método tal como definido na reivindicação 1 é uma solução de goma. Uma composição preferida para a solução de goma a ser usada na presente invenção encontra-se exposta em W02005/111727 (página 5 até 11) e no EP-A 05 110 943 não publicado (depositado em 18-11-2005). A revelação com a solução de goma pode ser realizada sob temperatura ambiente ou sob temperaturas elevadas, por exemplo, entre 25 e 50°C. A revelação pode ser realizada até a solução de goma ser esaurida e ter de ser substituída por uma solução nova de goma, ou a solução de goma é regenerada constantemente pela adição de nova solução de goma como uma função da quantidade de precursores de placas de impressão revelados. A solução de goma, usada para regeneração, pode ser da mesma ou de concentração diferente, preferentemente de concentração mais alta. A etapa de revelação do método tal como definido na reivindicação 1 pode compreender uma etapa de pré-lavagem, tal como exposta no EP-A 05 110 915 não publicado (depositado em 18-11-2005). Neste método a revelação compreende a lavagem do precursor em uma estação de pré-lavagem pela aplicação de água ou uma solução aquosa ao revestimento, removendo-se deste modo pelo menos parte da camada de topo, seguida pela revelação do precursor em uma estação de aplicação de goma pela aplicação de uma solução de goma ao revestimento do precursor, removendo-se

deste modo as áreas não expostas da camada fotopolimerizável do suporte e engomando-se a placa em uma única etapa. A etapa de revelação desta invenção também pode compreender duas etapas de engomagem tais como expostas

5 no EP-A 05 110 916 e EP-A 05 110 919 não publicados (ambos depositados em 19-11-2005). O EP-A 05 110 916 descreve uma revelação realizada em uma estação de engomagem, a dita estação de engomagem compreende uma primeira e pelo menos uma segunda unidade de engomagem,

10 em que o precursor é lavado na primeira unidade de engomagem pela aplicação de uma solução de goma ao revestimento, removendo deste modo pelo menos parte da camada de topo, e em que, subsequentemente, o precursor é revelado na segunda unidade de engomagem com a solução

15 de goma, removendo-se assim as áreas não expostas da camada fotopolimerizável em relação ao suporte e engomando-se a placa em uma única etapa. O EP-A 05 110 919 descreve uma revelação realizada em uma estação de engomagem, que compreende uma primeira e uma segunda unidade de engomagem, em que o precursor é revelado conse-

20 cutivamente na dita primeira e na dita segunda unidade de engomagem com uma solução de goma, removendo assim as áreas não expostas da camada fotopolimerizável em relação ao suporte e engomando-se a placa em uma única

25 etapa.

#### **Revelação na prensa**

Em outra concretização preferida desta invenção a revelação é realizada na prensa pela aplicação de

tinta e/ou fonte às placas de impressão expostas no sentido da imagem. As áreas não expostas da camada fotopolimerizável são removidas por dissolução ou dispersão pela tinta e/ou solução de fonte aquosa enquanto as áreas expostas são substancialmente não removidas pela aplicação de tinta e/ou fonte. Também, para a concretização de revelação na prensa a composição fotopolimerizável compreende preferentemente um polímero tal como descrito no EP-A 05 110 943 não publicado e exposto em detalhe anteriormente.

A revelação também pode ser realizada pela combinação das concretizações para revelação tais como descritas anteriormente, por exemplo, combinando-se revelação com a solução de goma com a revelação na prensa pela aplicação de tinta e/ou fonte.

Depois da revelação a placa de impressão pode ser submetida a vários tratamentos pós-revelação bem conhecidos (por exemplo, secagem, cozedura, nova lavagem e outros).

## **EXEMPLOS**

### **MATERIAIS**

Todos os materiais usados nos exemplos foram facilmente disponíveis a partir de fontes padrão, tais como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) e Acros (Bélgica) a não ser que de outro modo especificado.

- PVA-1: álcool de poli(vinila) parcialmente hidrolisado; o grau de saponificação é 88 mol%; a viscosidade de uma solução aquosa de 4%, peso, a 20°C é 4



mPa•s.

- PVA-2: álcool de poli(vinila) plenamente hidrolisado; o grau de saponificação é de 98 mol%; a viscosidade de uma solução aquosa de 4%, em peso, a 20°C é 6 mPa•s.
- PVA-3: álcool de poli(vinila) parcialmente hidrolisado; o grau de saponificação é 88 mol%; a viscosidade de uma solução aquosa de 4%, peso, a 20°C é 8 mPa•s.
- 10 • Acticide: Acticide LA 1206, um biocida disponível comercialmente a partir da THOR.
- Lupasol P: solução a 50%, em peso, de uma imina de polietileno em água, disponível comercialmente a partir da BASF.
- 15 • Lutensol A8: solução a 90%, em peso, de um agente ativo de superfície, disponível comercialmente a partir da BASF.
- Edaplan: solução a 10%, em peso, de Edaplan LA 411, um copolímero de siloxano-glicol modificado disponível comercialmente a partir da MUNZING CHEMIE GMBH, em Dowanol PM.
- 20 • Dowanol PM: 1-metoxi-2-propanol, disponível comercialmente a partir da DOW CHEMICAL COMPAGNY.
- FST426R: uma solução que contém 88,2%, em peso, de um produto de reação de 1 mol de 2,2,4-trimetilhexametilenodiisocianato e 2 mols de hidroxietilmetacrilato (viscosidade 3,30 mm<sup>2</sup>/s a 25°C).
- 25 • Mono Z1620: uma solução em MEK que contém 30,1%, em

peso, de um produto de reação de 1 mol de hexametilendiisocianato, 1 mol de 2-hidroxietilmeta-crilato e 0,5 mol de 2-(2-hidroxietil-piperidina (viscosidade 1,7 mm<sup>2</sup> a 25°C).

- 5 • MEK: metiletilcetona.
- Heliogene Blue: Heliogene Blue D 7490 dispersão (9,9%, em peso, viscosidade 7,0 mm<sup>2</sup>/s a 25°C), nome comercial da BASF AG, como definido em EP 1 072 956.
- Hostanox 03: um antioxidante fenólico, disponível  
10 comercialmente a partir da Clariant.
- HABI: 2-(2-clorofenil)-4,5-difenil bisimidazol, disponível comercialmente a partir da SUMITOMO.
- MBT: 2-mercaptobenzitiazol.
- KL7177: copolímero de ácido metacrílico - metilmeta-  
15 crilato, disponível comercialmente a partir da Clariant.

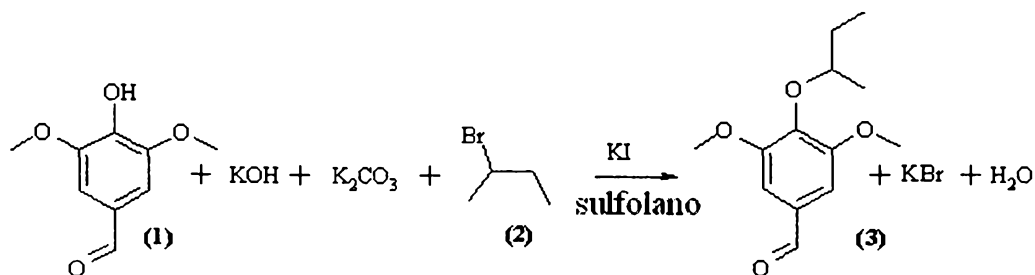
EXEMPLO 1: Preparação dos sensibilizantes simétricos SS-01 até SS-06

Todos os sensibilizantes simétricos SS-01 até  
20 SS-06 foram preparados conforme expostos em WO2005/029187. A preparação de SS-04 encontra-se descrita adiante em detalhes. O SS-01, SS-02, SS-03, SS-05 e SS-06 foram obtidos utilizando-se o mesmo esquema de reação.

25 Preparação de SS-04

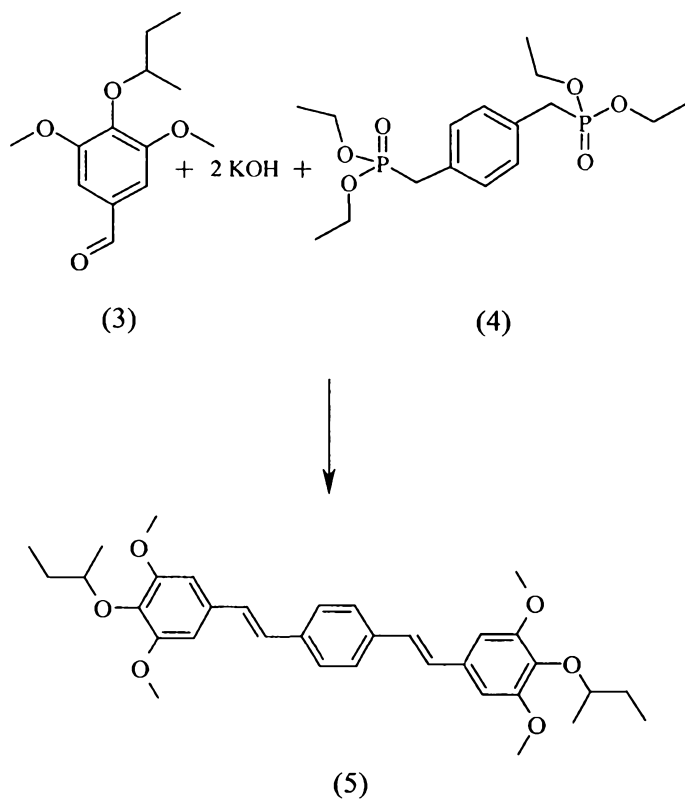
O SS-04 foi preparado de acordo com os esquemas de rea-

ção II e III.



### Esquema II

A uma mistura de 8,365 kg (45,0 mols) de sirin-  
 5 galdeído **(1)** e 1,494 kg (9,0 mols) de iodeto de potás-  
 sio adicionaram-se 20,25 l de sulfolano sob temperatura  
 ambiente. Depois de se aquecer a mistura até 30°C, adi-  
 cionaram-se 3,12 kg (47,25 mols) de KOH e 2,80 kg  
 (20,25 mols) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Depois de aquecimento da mistura  
 10 de reação para 75°C, adicionaram-se 12,78 kg (90,0  
 mols) de 2-bromo butano **(2)** durante um período de 30  
 minutos. Prosseguiu-se com aquecimento a 75°C durante  
 24 horas, seguido por resfriamento para 25°C. Então,  
 adicionaram-se 25 l de água e a mistura de reação foi  
 15 extraída com 18 l de metil t-butil éter (MTBE). A fase  
 orgânica foi lavada consecutivamente (i) duas vezes com  
 6,0 l de uma solução de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 7,5%, em peso, em água,  
 (ii) duas vezes com 13,5 l de água pura e finalmente  
 (iii) lavada duas vezes com 4,5 kg de uma solução de  
 20 NaCl a 20%, em peso, em água. O solvente MBTE foi re-  
 movido por destilação sob pressão reduzida de 50 mBar  
 a 75°C. Obtiveram-se 7,845 kg do intermediário **(3)** na  
 forma de um óleo amarelo que foi usado sem purificação  
 na reação subsequente (vide esquema de reação III).



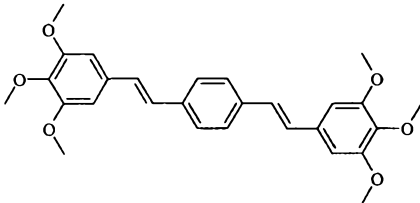
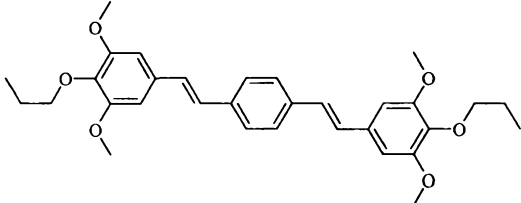
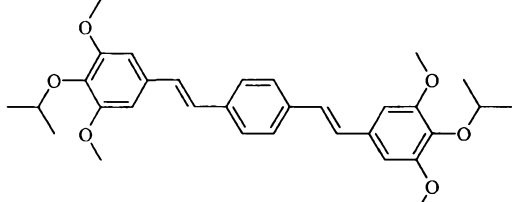
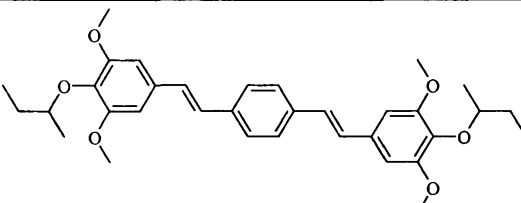
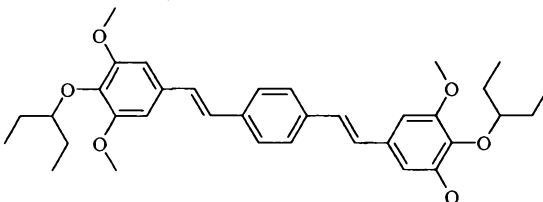
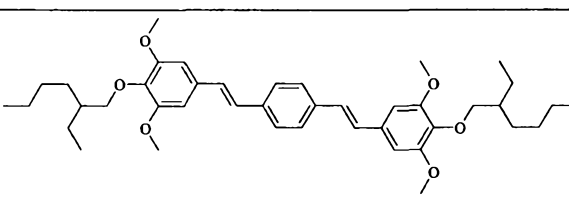
### Esquema III

A uma mistura de 9,63 kg (25,46 mols) de p-  
 5 xileno-bis-fosfonato **(4)** e 12,13 kg (50,92 mols) do in-  
 termediário bruto **(3)** em 20 l de THF, adicionaram-se  
 4,70 kg (71,3 mols) de KOH sob temperatura ambiente.  
 Depois de aquecimento a mistura de reação foi submetida  
 a agitação sob refluxo durante 3,5 horas, o produto de  
 10 reação foi precipitado por adição de uma mistura de  
 25,2 kg de metanol e 9,9 kg de água, seguida por refri-  
 geração adicional para 20°C. O produto cristalino SS-04  
**(5)** foi removido por filtragem, lavado com várias par-  
 tes de metanol/água no filtro e submetido a secagem a  
 15 50°C.

Os sensibilizantes simétricos SS-01 a SS-06 es-

tão expostos na Tabela 1 em conjunto com a sua solubilidade em metiletilcetona (S (MEK)) medidos a 20°C.

**Tabela 1**

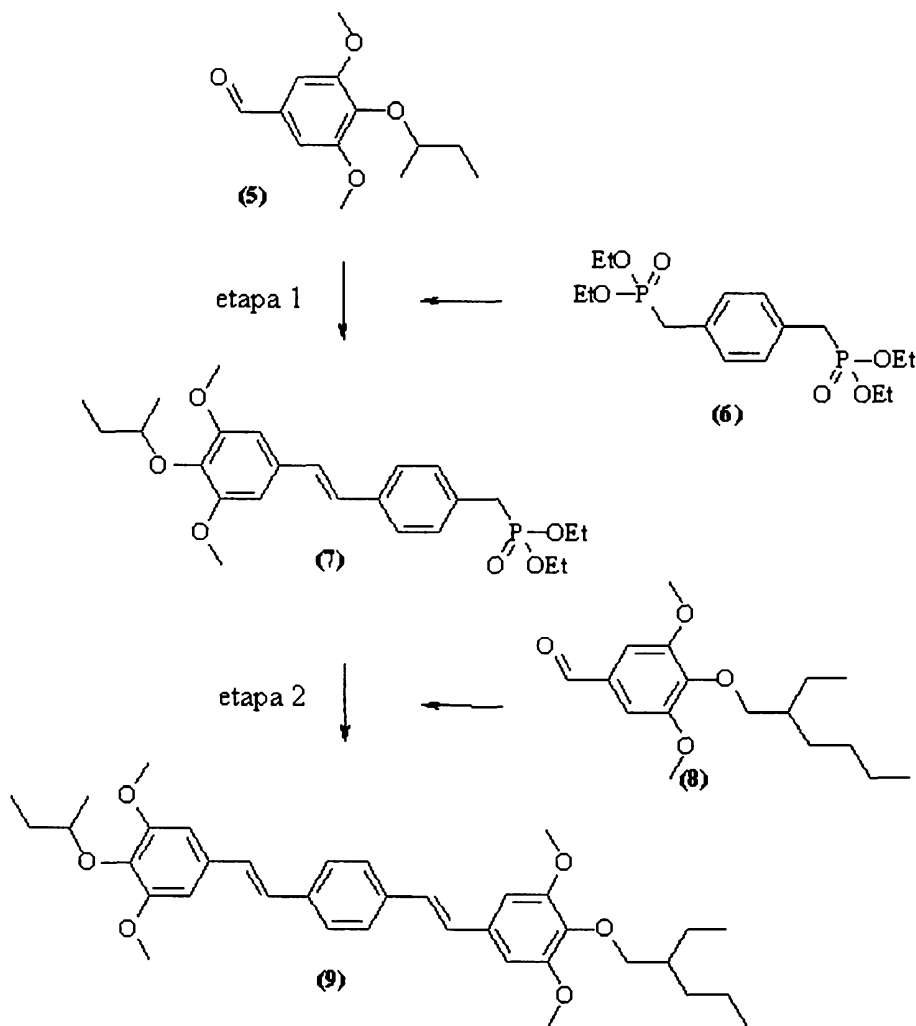
| <b>Sensibilizante</b><br><b>Simétrico</b> |                                                                                      | <b>S (MEK)</b><br><b>(% peso)</b> |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| SS-01                                     |    | 0,89                              |
| SS-02                                     |    | 4,75                              |
| SS-03                                     |  | 0,45                              |
| SS-04                                     |  | 8,71                              |
| SS-05                                     |  | 9,64                              |
| SS-06                                     |  | 23,21                             |

EXEMPLO 2: Preparação dos sensibilizantes assimétricos

AS-01 até AS-05

### Síntese do sensibilizante assimétrico AS-01

O AS-01 foi preparado de acordo com o esquema de reação IV.



5

### Esquema IV

Prepararam-se os intermediários (5) e (8) conforme descrito em WO2005/029187 e no Exemplo 1.

#### Etapa 1

10

A uma solução de p-xileno-bis-fosfonato (6) (189 g; 0,5 mol) em etanol (1,3 l) adicionou-se KOH (33 g; 0,55 mol). Depois de aquecimento até 40°C, adicio-

nou-se uma solução de **(5)** (119 g; 0,5 mol) em etanol (0,2 l) durante um período de 1 hora, mantendo-se a temperatura de reação a 50°C. Depois de 1 hora, acrescentou-se uma parte adicional de KOH (9 g; 0,15 mol) e  
5 prosseguiu-se com a agitação durante 2 horas a 55°C. A mistura de reação foi concentrada *in vacuo* com um evaporador rotativo, proporcionando um óleo, o qual foi dissolvido em acetato de etila (2,5 l). Depois de lavagem com ácido acético aquoso (HOAc) (1 M), água e secagem  
10 sobre MgSO<sub>4</sub>, a solução foi concentrada *in vacuo* com um evaporador rotativo, proporcionando um óleo (290 g). Este óleo foi dissolvido em metanol (0,6 l) sob temperatura ambiente.

Depois de resfriamento para 5°C, removeu-se por  
15 filtragem um precipitado (56,5 g contendo principalmente o SS-04 simétrico). A solução foi concentrada, proporcionando um óleo (140 g) que é purificado por cromatografia de coluna de preparação (gel de sílica; diclorometano /etilacetato 1/1) para obter-se **(7)** (27,1 g;  
20 11,7%) na forma de cristais brancos.

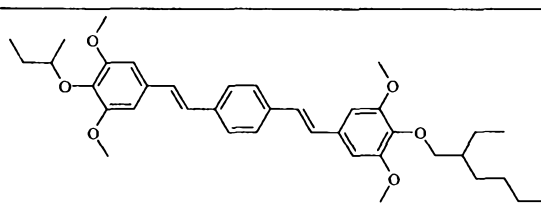
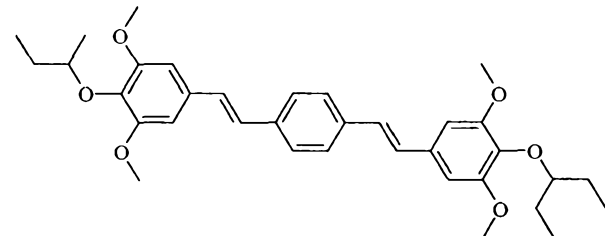
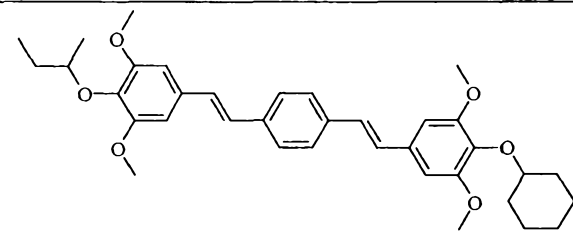
#### Etapa 2

A uma solução de **(8)** (1,65 g; 5,3 mmol) e **(7)** (2,31 g; 5,0 mmol) em THF (30 ml) sob temperatura ambiente adicionou-se NaH (0,40 g; 7,5 mmol). A mistura de  
25 reação foi aquecida gradualmente para 50-55°C e depois de 30 minutos aquecida adicionalmente para 65°C durante outros 30 minutos. Depois da adição de metanol (50 ml) e concentração da mistura de reação *in vacuo* com um e-

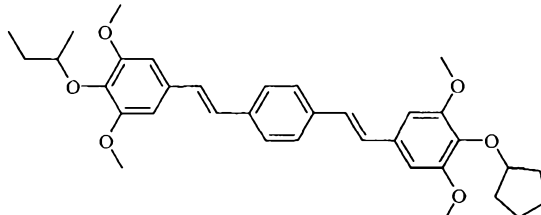
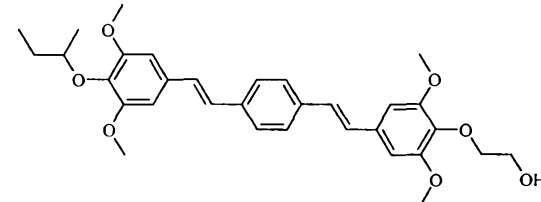
vaporador rotativo, o produto bruto **(9)** foi recristalizado (resfriamento para 10°C) a partir de metanol/água (100/1). Depois de filtragem e lavagem com metanol obteve-se o sensibilizante AS-01 (1,70 g; 56%).

5 Os sensibilizantes assimétricos AS-02, AS-03, AS-04 e AS-05 foram obtidos utilizando-se um método de preparação similar. Os sensibilizantes assimétricos AS-01 até AS-05 encontram-se expostos na Tabela 2 em conjunto com sua absorção máxima (Abs.Max (nm)) e o seu  
10 ponto de fusão (°C).

Tabela 2

| Sensibilizante<br>Assimétrico |                                                                                      | Abs.Max<br>(nm) | Ponto de<br>fusão<br>(°C) |
|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------|
| AS-01                         |  | 371             | 81                        |
| AS-02                         |  | 370             | 155                       |
| AS-03                         |  | 371             | 165                       |



|       |                                                                                    |     |     |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|
| AS-04 |  | 371 | 153 |
| AS-05 |  | 371 | 137 |

EXEMPLO 3: Preparação das misturas SSMIX-01 até SSMIX-04

As misturas de sensibilizantes SSMIX-01 até SSMIX-04 foram obtidas mediante adição de sensibilizantes individuais em quantidades apropriadas a 1-metoxi-2-propanol ou à solução de revestimento. A composição de SSMIX-01 até SSMIX-04 encontra-se exposta na Tabela 3.

Tabela 3

| Mistura  | Sensibilizante (SS) |              |              |
|----------|---------------------|--------------|--------------|
|          | 33 %p. SS-04        | 33 %p. SS-05 | 33 %p. SS-03 |
| SSMIX-01 | 33 %p. SS-04        | 33 %p. SS-05 | 33 %p. SS-03 |
| SSMIX-02 | 60 %p. SS-04        | 20 %p. SS-05 | 20 %p. SS-03 |
| SSMIX-03 | 60 %p. SS-04        | 40 %p. SS-02 | -            |
| SSMIX-04 | 33 %p. SS-01        | 33 %p. SS-03 | 33 %p. SS-05 |

10

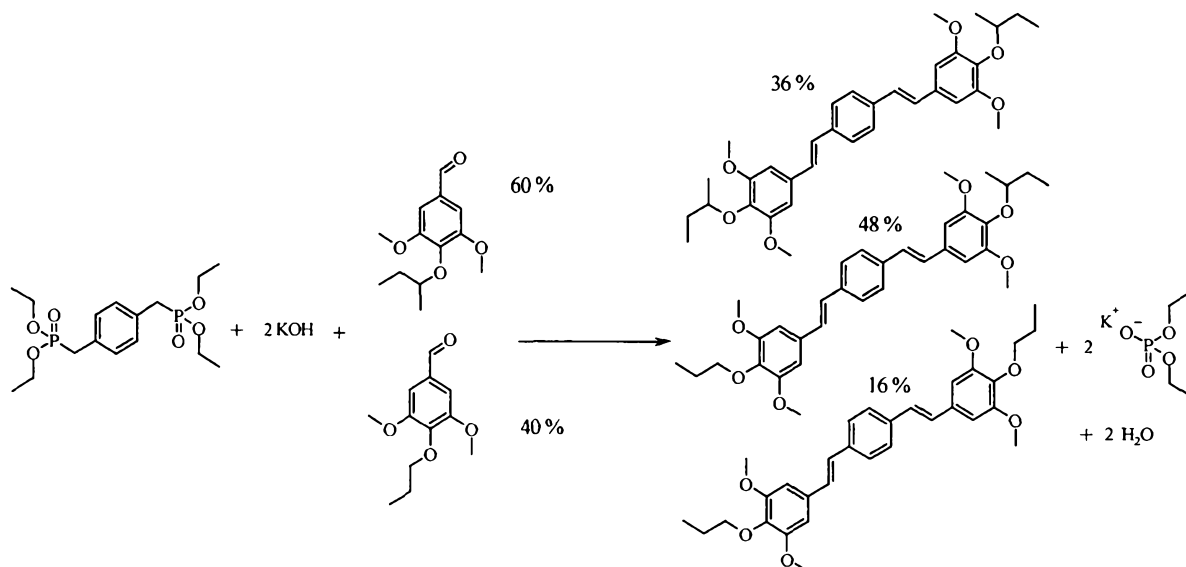
EXEMPLO 4: Preparação das misturas SSMIX-05 até SSMIX-07

As misturas de sensibilizantes SSMIX-05 até SSMIX-07, compreendendo pelo menos três sensibilizantes diferentes, foram obtidas *in situ*.

15

### Preparação de SSMIX-05

O SSMIX-05 foi preparado de acordo com o Esquema V.



5

### Esquema V

A uma mistura de 6,15 kg (16,25 mols) p-xileno-bis-fosfonato, 3,47 kg (14,95 mols) do intermediário bruto, siringaldeído n-propil alquilado, e 5,62 kg (22,43 mols) do intermediário bruto, adicionou-se sob temperatura ambiente siringaldeído 1-metil-propil alquilado, em 10,8 kg de tetra-hidrofurano (THF), 3,11 kg (47,1 mol) de hidróxido de potássio (KOH). Depois de aquecimento a mistura de reação foi submetida a agitação sob refluxo durante 3,5 horas, o produto de reação

10

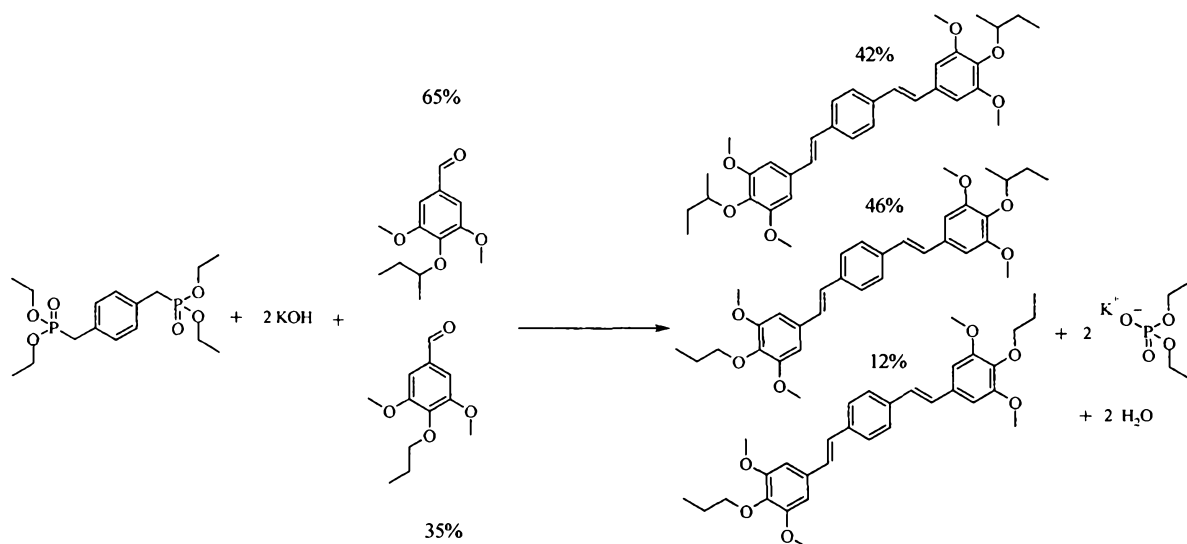
foi cristalizado pela adição de uma mistura de 16,1 kg de Metanol (MeOH) e 6,3 kg de água, seguida por resfriamento adicional para 20°C. O produto cristalino (mistura de três produtos diferentes) foi removido por filtração, lavado com várias partes de MeOH/água no filtro

15

e submetido a secagem a 50°C. A relação molar 40/60 dos dois aldeídos estatisticamente deveria conduzir para uma relação molar 36/48/16 na mistura de produtos, conforme ilustrado no esquema V. A análise da mistura de produtos com espectroscopia de cromatografia de massa gasosa (GC-MS) exibiu uma relação de 38/47/15. Esta relação provou ser capaz de ser reproduzida dentro de uma faixa de 2%.

#### Preparação de SSMIX-06

Preparou-se o SSMIX-06 de acordo com o Esquema VI.



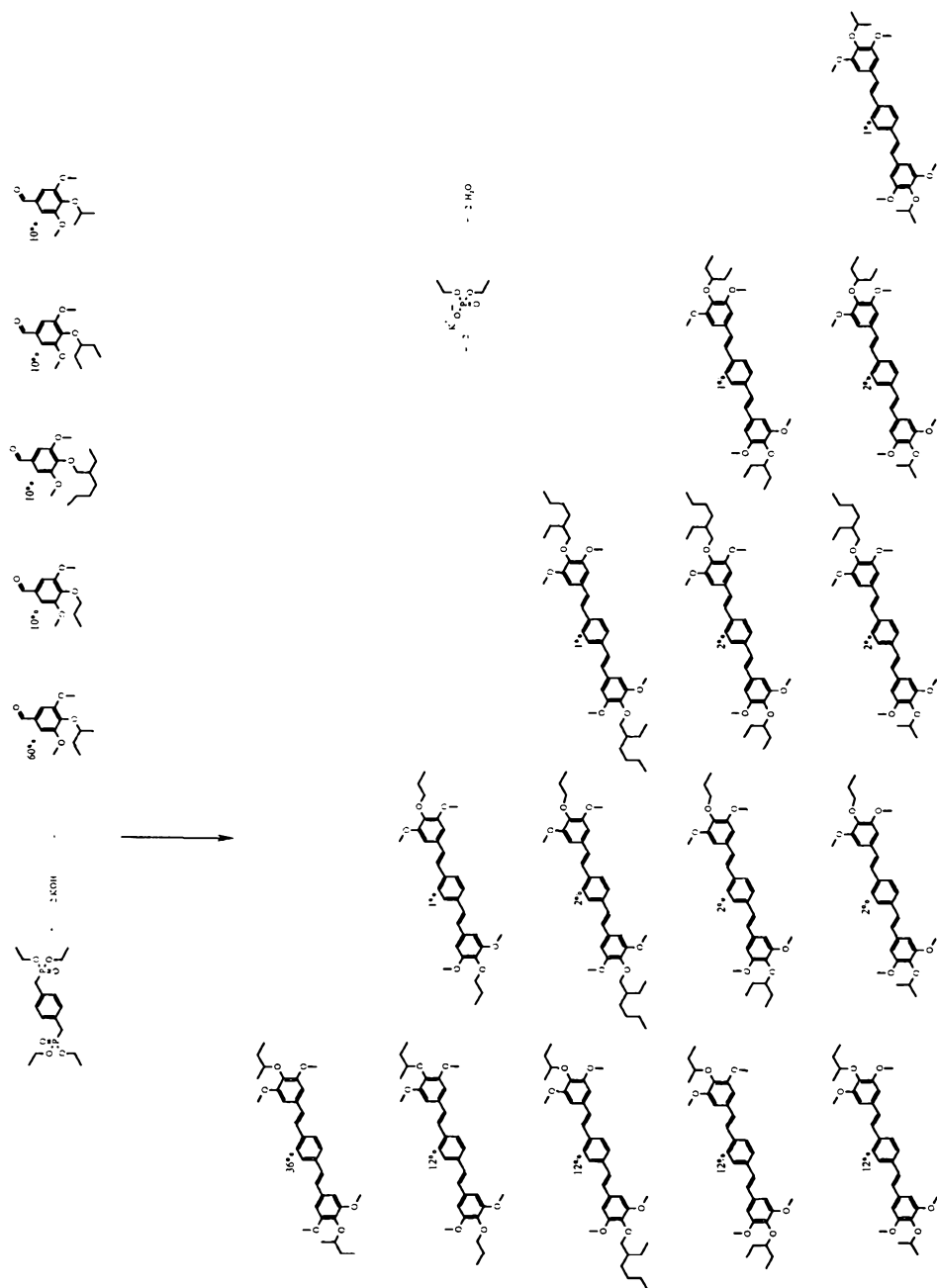
**Esquema VI**

A uma mistura de 456 g (1,2 mol) de p-xileno-bis-fosfonato, 156 g (504 mmol) do intermediário bruto siringaldeído 2-etil-exil alquilado, 119 g (504 mmol) do intermediário bruto siringaldeído n-propil alquilado, e 379 g (1512 mmol) do intermediário bruto siringaldeído 1-metil-propil alquilado em 800 g de THF, adicionou-se sob temperatura ambiente, 230 g (3,5 mols) de

KOH. Depois de aquecimento a mistura de reação foi submetida a agitação sob refluxo durante 3,5 horas, o produto de reação foi cristalizado pela adição de uma mistura de 1,19 kg de metanol e 0,47 kg de água, seguida por resfriamento adicional para 20°C. O produto cristalino (mistura de seis produtos diferentes) foi removido por filtração, lavado com diversas partes de metanol/água no filtro e submetido a secagem a 50°C. O rendimento foi de 550 g (rendimento teórico de 84%) da mistura dos seis produtos esperados na proporção esperada.

#### Preparação de SSMIX-07

O SSMIX-07 foi preparado de acordo com o Esquema VII.



Esquema VII

A uma mistura de 454g (1,2 mol) p-xileno-bis-fosfonato, 65,2 g (230 mmol) do intermediário bruto siringaldeído i-propila alquilado, 70,4 g (230 mmol) do intermediário bruto siringaldeído 1-etil-propil alquilado, 85,6 g (230 mmol) do intermediário bruto siringaldeído 2-etil-hexil alquilado, 67,1 g (230 mmol) do intermediário bruto siringaldeído n-propil alquilado e 415 g (1380 mmol) do intermediário bruto siringaldeído 1-metil-propil alquilado em 800 g de THF, adicionaram-se sob temperatura ambiente 230 g (3,5 mos) de KOH. Depois de aquecimento a mistura de reação foi submetida a agitação sob refluxo durante 3,5 horas, o produto de reação foi cristalizado por adição de uma mistura de 1,19 kg de metanol e 0,47 kg de água, seguido por resfriamento adicional para 20°C. O produto cristalino (mistura de seis produtos) foi removido por filtragem, lavado com diversas partes de metanol/água no filtro e submetido a secagem a 50°C. O rendimento é de 510 g (rendimento teórico de 78%) da mistura dos quinze produtos esperados na proporção esperada.

EXEMPLO 6: Preparação de precursores de placas de impressão PPP-01 até PPP-12

#### **Suporte**

Desengordurou-se um ouropel de alumínio de 0,3 mm de espessura por meio de aspersão com uma solução aquosa que continha 26 g/l de NaOH a 65°C durante 2 segundos e enxaguou-se com água desmineralizada durante 1,5 segundos. O ouropel foi então granulado eletroqui-

micamente durante 10 segundos utilizando-se uma corrente alternada em uma solução aquosa que continha 15g/l HCl, 15g/l íons de  $\text{SO}_4^{2-}$  e 5g/l íons de  $\text{Al}^{3+}$  sob uma temperatura de 37°C e uma densidade de corrente de cerca de 100 A/dm<sup>2</sup>. Depois disso, o ourovel de alumínio foi "desmutted" por causticação com uma solução aquosa que continha 5,5 g/l de NaOH a 36°C durante 2 segundos e enxaguada com água desmineralizada durante 2 segundos. O ourovel foi subsequentemente submetido a oxidação anódica durante 15 segundos em uma solução aquosa que continha 145 g/l de ácido sulfúrico sob uma temperatura de 50°C e uma densidade de corrente de 17 A/dm<sup>2</sup>, então lavado com água desmineralizada durante 11 segundos e pós-tratada durante 3 segundos (por aspersão) com uma solução que continha 2,2 g/l PVPA a 70°C, enxaguada com água desmineralizada durante 1 segundo e submetida a secagem a 120°C durante 5 segundos.

O suporte assim obtido foi caracterizado por uma aspereza de superfície Ra de 0,35-0,4 µm (medida com interferômetro NT1100) e tinha um peso anódico de 3,0 g/m<sup>2</sup>.

#### **Camadas fotopolimerizáveis PL-01 até PL-12**

As camadas fotopolimerizáveis PL-01 até PL-12 foram preparadas aplicando-se por revestimento as soluções cujas composições estão ilustradas na Tabela 4 no suporte descrito anteriormente. A espessura de revestimento úmido foi de 20 µm. Depois de secagem, obteve-se um peso de revestimento seco de 1,5 g/m<sup>2</sup>.

Tabela 4

| <b>Ingredientes<br/>(g)</b> | <b>PL-01<br/>(COMP)</b> | <b>PL-02<br/>(COMP)</b> | <b>PL-03<br/>(COMP)</b> | <b>PL-04<br/>(COMP)</b> | <b>PL-05<br/>(COMP)</b> | <b>PL-06<br/>(COMP)</b> |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Edaplan                     | 0,85                    | 0,85                    | 0,85                    | 0,85                    | 0,85                    | 0,85                    |
| MEK                         | 218,74                  | 218,74                  | 218,74                  | 218,74                  | 218,74                  | 218,74                  |
| SS-01                       | 3,66                    | -                       | -                       | -                       | -                       | -                       |
| SS-02                       | -                       | 3,66                    | -                       | -                       | -                       | -                       |
| SS-03                       | -                       | -                       | 3,66                    | -                       | -                       | -                       |
| SS-04                       | -                       | -                       | -                       | 3,66                    | -                       | -                       |
| SS-05                       | -                       | -                       | -                       | -                       | 3,66                    | -                       |
| SSMIX-01                    | -                       | -                       | -                       | -                       | -                       | 3,66                    |
| SSMIX-02                    | -                       | -                       | -                       | -                       | -                       | -                       |
| Dowanol PM                  | 505,49                  | 505,49                  | 505,49                  | 505,49                  | 505,49                  | 505,49                  |
| FST426R                     | 11,83                   | 11,83                   | 11,83                   | 11,83                   | 11,83                   | 11,83                   |
| Mono Z1620                  | 126,24                  | 126,24                  | 126,24                  | 126,24                  | 126,24                  | 126,24                  |
| Heliogene<br>blue           | 67,46                   | 67,46                   | 67,46                   | 67,46                   | 67,46                   | 67,46                   |
| Hostanox 03                 | 0,43                    | 0,43                    | 0,43                    | 0,43                    | 0,43                    | 0,43                    |
| HABI                        | 5,53                    | 5,53                    | 5,53                    | 5,53                    | 5,53                    | 5,53                    |
| MBT                         | 0,26                    | 0,26                    | 0,26                    | 0,26                    | 0,26                    | 0,26                    |
| KL7177                      | 59,53                   | 59,53                   | 59,53                   | 59,53                   | 59,53                   | 59,53                   |
| <b>Ingredientes<br/>(g)</b> | <b>PL-07<br/>(COMP)</b> | <b>PL-08<br/>(COMP)</b> | <b>PL-09<br/>(COMP)</b> | <b>PL-10<br/>(INV)</b>  | <b>PL-11<br/>(INV)</b>  | <b>PL-12<br/>(INV)</b>  |
| Edaplan                     | 0,85                    | 0,85                    | 0,85                    | 0,85                    | 0,85                    | 0,85                    |
| MEK                         | 218,74                  | 218,74                  | 218,74                  | 218,74                  | 218,74                  | 218,74                  |
| SSMIX-03                    | 3,66                    | -                       | -                       | -                       | -                       | -                       |
| SSMIX-04                    | -                       | 3,66                    | -                       | -                       | -                       | -                       |



|                   |        |        |        |        |        |        |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SSMIX-05          | -      | -      | 3,66   | -      | -      | -      |
| SSMIX-06          | -      | -      | -      | 3,66   | -      | -      |
| SSMIX-07          | -      | -      | -      | -      | 3,66   | -      |
| SSMIX-08          | -      | -      | -      | -      | -      | 3,66   |
| SSMIX-09          | -      | -      | -      | -      | -      | -      |
| Dowanol PM        | 505,49 | 505,49 | 505,49 | 505,49 | 505,49 | 505,49 |
| FST426R           | 11,83  | 11,83  | 11,83  | 11,83  | 11,83  | 11,83  |
| Mono Z1620        | 126,24 | 126,24 | 126,24 | 126,24 | 126,24 | 126,24 |
| Heliogene<br>blue | 67,46  | 67,46  | 67,46  | 67,46  | 67,46  | 67,46  |
| Hostanox 03       | 0,43   | 0,43   | 0,43   | 0,43   | 0,43   | 0,43   |
| HABI              | 5,53   | 5,53   | 5,53   | 5,53   | 5,53   | 5,53   |
| MBT               | 0,26   | 0,26   | 0,26   | 0,26   | 0,26   | 0,26   |
| KL7177            | 59,53  | 59,53  | 59,53  | 59,53  | 59,53  | 59,53  |

#### **Preparação da camada de cobertura OC-01**

A camada de cobertura OC-01, também chamada camada de topo, foi aplicada a partir de uma solução aquosa. A composição de 1000 g de uma solução de revestimento está definida na Tabela 5. A espessura de revestimento úmido foi de 45  $\mu\text{m}$ . Depois de secagem a 110°C durante 2 minutos obteve-se um peso de cobertura seca de 1,75 g/m<sup>2</sup>.

**Tabela 5**

| <b>Ingredientes OC-01</b> | <b>g</b> |
|---------------------------|----------|
| PVA-1                     | 17,04    |
| PVA-2                     | 14,87    |
| PVA-3                     | 7,43     |

|                  |        |
|------------------|--------|
| Acticide LA 1206 | 0,08   |
| Lupasol P        | 0,40   |
| Lutensol A8      | 0,42   |
| Água             | 960,00 |

**Preparação dos precursores de placas de impressão PPP-01 a PPP-12**

No topo das camadas fotopolimerizáveis revestidas PL-01 até PL-12, aplicou-se a camada de cobertura OC-01 descrita anteriormente. Entretanto, para melhor se avaliar a propensão das diferentes camadas fotopolimerizáveis no sentido da cristalização do sensibilizante, antes da aplicação da camada de cobertura, as camadas fotopolimerizáveis foram "dopadas" com os sensibilizantes ou mistura de sensibilizantes usados nas camadas fotopolimerizáveis. Para esse fim, depois da secagem das camadas fotopolimerizáveis, as placas foram fixadas sobre uma superfície plana, a dita superfície mantida a 50°C. Contaminou-se um rolete de borracha na sua largura com uma pequena quantidade de sensibilizante ou mistura de sensibilizantes. Fez-se então passar o rolete de borracha contaminada sobre a camada fotopolimerizável. Removeu-se o pó supérfluo limpando-se o mesmo com um chumaço de algodão. Depois deste tratamento de "dopagem", a camada de cobertura foi aplicada sobre a camada "dopada" fotopolimerizável, resultando em os precursores de placas de impressão PPP-01 até PPP-12.

**Avaliação dos precursores de placas de impressão PPP-01 até PPP-12**

Cada precursor de placa de impressão foi cortado em duas partes. Uma parte foi envelhecida a 50°C durante 4 dias, sendo esta parte chamada de precursor de placa de impressão "envelhecida". A outra parte é chamada parte "recente". As partes "envelhecida" e "recente" foram revestidas com fita em conjunto antes da exposição, preaquecimento e revelação.

### **Exposição**

A exposição foi realizada a 1200 dpi em um assentador de placas violeta Advantage DL3850, disponível a partir da Agfa Graphics NV. Os precursores de placas de impressão "recente" e "envelhecido" foram expostos através de uma cunha escalonada UGRA (constante de cunha = 0,15). O nível de exposição selecionado redundou em um grau sólido 1 (ou mesmo menor) na reprodução da cunha escalonada UGRA na placa de impressão, depois de exposição, preaquecimento e revelação, o que significa que o precursor de placa de impressão foi amplamente exposto de forma insuficiente. Este nível de exposição permitiu uma melhor avaliação da tendência à cristalização do sensibilizante ou dos sensibilizantes na camada de gravação de imagem dos precursores.

Expôs-se uma outra amostra "recente" de cada precursor de placa de impressão, a fim de determinar-se a sua sensibilidade. Esta é a densidade de energia ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) requerida para obter-se uma densidade de pelo menos 97% de  $D_{\text{max}}$  ( $D_{\text{max}}$  é a densidade de sólido máxima que pode ser obtida) depois do preaquecimento e

processamento na etapa 3 da reprodução da cunha escalonada UGRA na placa de impressão.

### **Preaquecimento**

Depois da exposição realizou-se um tratamento de preaquecimento na unidade de preaquecimento, um processador VSP-85 (velocidade = 1,2 m/min; temperatura medida no lado traseiro do precursor de placa de impressão = 110°C). Um processador VSP-85 encontra-se disponível comercialmente a partir da Agfa Graphics NV.

### 10 **Revelação**

Depois do preaquecimento, as placas foram reveladas em um processador VSP-85 com revelador PL10, disponível a partir da Agfa Graphics NV, a 24°C e a uma velocidade de 1,2 m/min.

### 15 **Impressão**

A impressão foi realizada em uma impressora Heidelberg GT052 equipada com um sistema de umedecimento Dahlgren com tinta K+E 800 e Rotaprint Rotamatic a 100% como solução de umedecimento.

### 20 **Avaliação da cristalização**

A avaliação do comportamento da cristalização foi realizada nas placas de impressão "envelhecidas", depois de (sub)exposição, preaquecimento e revelação. Uma vez que a ocorrência de micro-cristais na camada fotopolimerizável localmente resultou em uma diminuição do grau de polimerização: uma parte de, ou mesmo a camada fotopolimerizável completa foi removida depois da revelação, resultando em riscas de densidade inferior.

A ocorrência destas impressões ou riscas foi avaliada visualmente e classificada, levando-se em consideração o número de impressões ou riscas, sua largura e sua profundidade. Quando a camada completa foi removida, observou-se a densidade mais baixa ( $D_{min}$ ). As amostras foram classificadas de acordo com a seguinte escala:

- 6 : Nenhuma impressão visível
- 5 : Pequenas impressões visíveis sem áreas de  $D_{min}$
- 10 4 : Pequenas impressões visíveis com praticamente nenhuma área de  $D_{min}$
- 3 : Impressões visíveis com áreas de  $D_{min}$  limitadas
- 2 : Impressões visíveis com áreas de  $D_{min}$  sobre toda a largura das impressões
- 15 1 : Impressões visíveis com áreas de  $D_{min}$  amplas e largas.

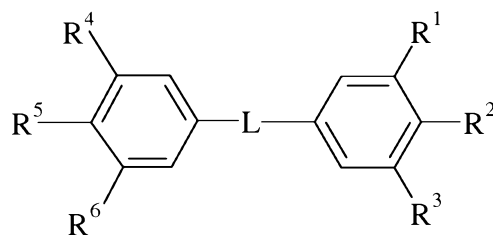
Os resultados da avaliação da tendência à cristalização das placas de impressão PP-01 até PP-12 estão expostos na Tabela 6, juntamente com algumas propriedades gráficas.

Tabela 6

| PPP          | Sensibilidade da placa “recente” ( $\mu\text{J}/\text{m}^2$ ) | Nível de impressões ou riscas na “placa envelhecida” | Placa com Ganho de Pontos @ 40% @ 110 lpi da placa “recente” | Desempenho litográfico da placa “recente” |
|--------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| PPP-1 (COMP) | 33                                                            | 1                                                    | 10,6                                                         | OK                                        |
| PPP-2 (COMP) | 36                                                            | 1                                                    | 10,5                                                         | OK                                        |
| PPP-3 (COMP) | 32                                                            | 1                                                    | 11,0                                                         | OK                                        |
| PPP-4 (COMP) | 31                                                            | 1                                                    | 9,8                                                          | OK                                        |
| PPP-5 (COMP) | 30                                                            | 1                                                    | 9,8                                                          | OK                                        |
| PPP-6 (COMP) | 32                                                            | 2                                                    | 9,7                                                          | OK                                        |
| PPP-7 (COMP) | 30                                                            | 1                                                    | 11,5                                                         | OK                                        |
| PPP-8 (COMP) | 34                                                            | 3                                                    | 10,8                                                         | OK                                        |
| PPP-9 (COMP) | 32                                                            | 1                                                    | 9,9                                                          | OK                                        |
| PPP-10 (INV) | 31                                                            | 6                                                    | 10,1                                                         | OK                                        |
| PPP-11 (INV) | 33                                                            | 6                                                    | 10,4                                                         | OK                                        |
| PPP-12 (INV) | 31                                                            | 6                                                    | 10,2                                                         | OK                                        |

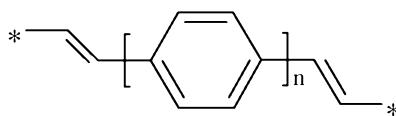
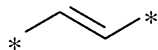
**REIVINDICAÇÕES**

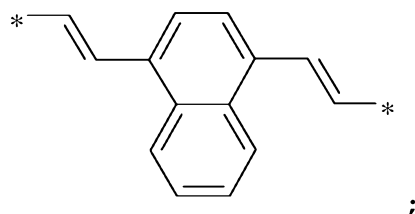
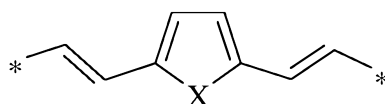
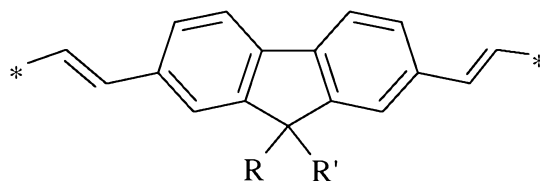
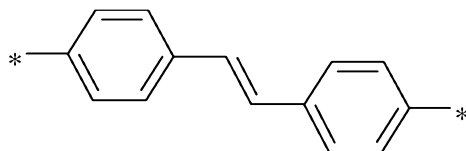
1 - Precursor de placa de impressão litográfica que compreende uma camada de gravação de imagem, sendo a dita camada de gravação de imagem capaz de ser foto-polimerizada quando exposta à luz com um comprimento de onda de 300 até 500 nm e que compreende uma mistura de sensibilizantes, em que a dita mistura compreende pelo menos dois sensibilizantes diferentes de acordo com a fórmula I,



Fórmula I

em que  
 $R^1$  até  $R^6$  representam, independentemente, um átomo de hidrogênio, um grupo alquila opcionalmente substituído, um grupo alcoxila opcionalmente substituído, um grupo ciano, um átomo de halogênio, um grupo dialquilamino; um grupo alquilarilamino ou um grupo diarilamino grupo; L é um grupo de ligação bivalente opcionalmente substituído, selecionado a partir da lista que consiste em:





;

n é um inteiro de 0 a 2;

X representa S, O ou NR<sup>x</sup>;

\* representa as posições de ligação do grupo de ligação  
L aos grupos fenila da fórmula I;

R, R' e R<sup>x</sup> representam um grupo alquila opcionalmente  
substituído;

**caracterizado** por pelo menos um sensibilizante  
da dita mistura ser um sensibilizante assimétrico em  
que R<sup>1</sup> ≠ R<sup>4</sup> ou R<sup>2</sup> ≠ R<sup>5</sup> ou R<sup>3</sup> ≠ R<sup>6</sup> e em que a quantidade  
total de sensibilizantes assimétricos na dita mistura é  
pelo menos 25 por cento, em peso, em relação ao peso  
total da dita mistura.

2 - Precursor de placa de impressão litográfica-



ca, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por a dita mistura de sensibilizantes compreender pelo menos três sensibilizantes diferentes.

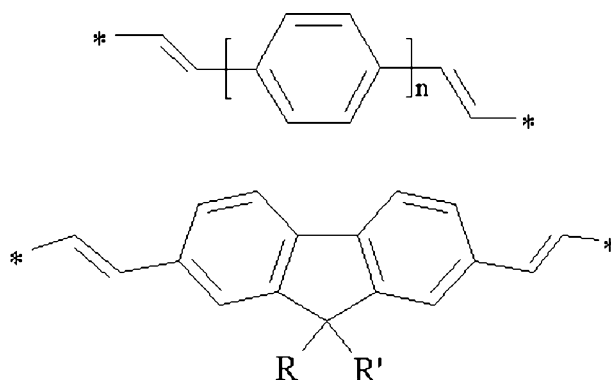
3 - Precursor de placa de impressão litográfica, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** por R<sup>1</sup> até R<sup>6</sup> serem grupos alcoxila.

4 - Precursor de placa de impressão litográfica, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** por R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> e R<sup>6</sup> serem grupos metoxila e R<sup>5</sup> e R<sup>2</sup> serem grupos alcoxila tendo de 3 a 15 átomos de carbono.

5 - Precursor de placa de impressão litográfica, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** por para pelo menos um sensibilizante R<sup>5</sup> ou R<sup>2</sup> representar um grupo alcoxila ramificado tendo de 3 a 15 átomos de carbono.

6 - Precursor de placa de impressão litográfica, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** por o dito grupo alcoxila ramificado compreender um átomo de carbono assimétrico.

7 - Precursor de placa de impressão litográfica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizada** por compreender uma mistura de sensibilizantes em que L é selecionado a partir da lista que consiste em:

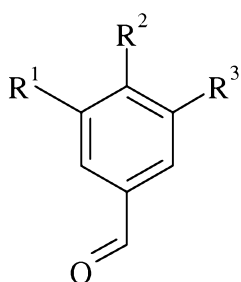


8 - Precursor de placa de impressão litográfica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** por o revestimento fotopolimerizável compreender ainda um composto de hexaarilbisimidazol como fotoiniciador.

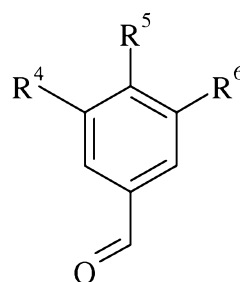
9 - Precursor de placa de impressão litográfica, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** por a camada fotopolimerizável compreender ainda um composto de mercaptobenzotiazol como co-iniciador.

10 - Processo para a preparação de mistura de sensibilizantes, conforme definido na reivindicação 7, **caracterizado** por compreender reagir pelo menos dois aldeídos diferentes de acordo com as Fórmulas III e IV,

15

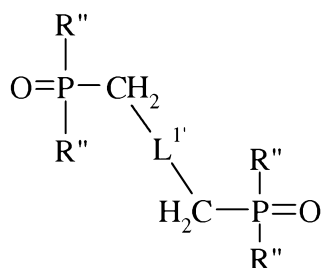


Fórmula III



Fórmula IV

com um bis-fosfonato de acordo com a Fórmula V,



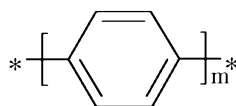
Fórmula V

em que

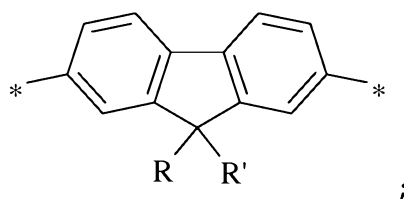
R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> têm o mesmo significado que na Fórmula I;

5 R'' representa um grupo alcoxila ou um grupo fenila;

L<sup>1'</sup> representa um grupo de ligação bivalente opcionalmente substituído, selecionado a partir da lista que consiste em:



10



;

m é 1 ou 2;

\* representa as posições de ligação do grupo de  
15 ligação L<sup>1'</sup>;

R e R' representam um grupo alquila opcionalmente substituído.

11 - Método para manufaturar uma placa de impressão **caracterizado** por compreender as etapas de:

20 - fornecer um precursor de placa de impressão litográfica como definido nas reivindicações 1 a 9;

- expor no sentido da imagem o dito precursor com uma luz emissora de laser que é tendo um comprimento de onda de 300 a 500 nm;

- opcionalmente pré-aquecer o dito precursor  
5 exposto;

- revelar do dito precursor.

12 - Método, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** por a dita luz ter uma densidade de energia medida na superfície da placa, de 100  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  ou menos.  
10 nos.

13 - Método, de acordo com a reivindicação 11 ou 12, **caracterizado** por a revelação ser realizada em uma solução de goma.