



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 347 442**

51 Int. Cl.:
G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05110917 .1**
96 Fecha de presentación : **18.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1788442**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.05.2007**

54 Título: **Método de fabricación de una plancha de impresión litográfica.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.10.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.10.2010

73 Titular/es: **AGFA GRAPHICS N.V.**
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

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

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 347 442 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de fabricación de una plancha de impresión litográfica.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para fabricar una plancha de impresión litográfica por el que un precursor de plancha de impresión litográfica de fotopolímero para trabajo negativo se expone a modo de imagen, se calienta en una unidad de precalentamiento y se trata con una solución de goma en una unidad de engomado de una estación de engomado, por lo que la plancha se revela y engoma en una sola etapa, y por lo que la unidad de precalentamiento y la unidad de engomado se acoplan entre sí o están integradas en un solo aparato.

Antecedentes de la invención

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

Las matrices de impresión se obtienen generalmente mediante el método denominado ordenador a película (CtF), en el que se efectúan digitalmente diversas etapas de pre-impresión tales como selección de la letra impresa, exploración, separación del color, cribado, inmovilización, distribución e imposición y cada selección de color se transfiere a la película de artes gráficas usando un montador de imagen. Después del procesamiento, la película puede usarse como una máscara para la exposición de un material de imagen denominado precursor de plancha y después del procesamiento de la plancha, se obtiene una plancha de impresión que puede usarse como una matriz. Desde alrededor de 1995, el método denominado “ordenador a plancha” (CtP) ha ganado mucho interés. Este método, también denominado “directo a plancha”, evade la creación de la película porque el documento digital se transfiere directamente a un precursor de plancha de impresión por medio de un denominado montador de planchas. Un precursor de plancha de impresión para CtP se denomina frecuentemente plancha digital.

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

Típicamente, un precursor de plancha de fotopolímero comprende un soporte, un recubrimiento fotopolimerizable y un sobrerrecubrimiento. El recubrimiento fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable, un iniciador de la polimerización y un aglutinante, y el sobrerrecubrimiento comprende normalmente el aglutinante alcohol polivinílico para impedir la penetración de oxígeno en el recubrimiento. Tras la exposición a modo de imagen, los radicales libres formados por el iniciador no están inactivados por el oxígeno y pueden iniciar la reticulación y/o polimerización del compuesto polimerizable, que da como resultado el endurecimiento o curado de las áreas expuestas. El precursor expuesto se procesa normalmente en un revelador alcalino que tiene un pH > 10, por lo cual, además del recubrimiento fotopolimerizable en las áreas sin exposición, también el sobrerrecubrimiento del precursor se disuelven en la solución reveladora. El documento US2004/0131974 desvela un método para fabricar una plancha de impresión litográfica de este tipo, por lo que, después de la exposición a modo de imagen, el sobrerrecubrimiento se retira con agua en una etapa de prelavado, que da como resultado una reducción de la formación de lodo en la solución de revelado alcalina y por lo que se previene la tinción en las partes sin imagen.

Actualmente, las planchas litográficas más disponibles en el mercado requieren un proceso adicional de engomado después de que se revelen las planchas expuestas y antes de que se pongan en la prensa, para proteger la plancha de la contaminación, por ejemplo, por oxidación, huellas dactilares, grasas, aceite o polvo fino, o de daños, por ejemplo,

ES 2 347 442 T3

por arañazos durante el manejo de la plancha. Dicha etapa de engomado adicional no es conveniente para el usuario final, porque es una etapa que consume tiempo y requiere una estación de engomado adicional.

5 El documento WO 02/101 469 desvela un método para procesar un elemento imprimible útil como precursor alcalino revelable de la plancha de impresión litográfica en el que el elemento se revela y se engoma con una solución alcalina acuosa de revelado que comprende un compuesto polihidroxi soluble en agua que tiene una estructura específica.

10 El documento EP 1 342 568 desvela un método para fabricar una plancha de impresión litográfica termosensible en el que el precursor calentado por exposición de imágenes, que comprende un recubrimiento de partículas de polímero termoplástico hidrófobo que se fusiona con calentamiento, se revela con una solución de goma. Una realización práctica para este tipo de planchas de impresión se introdujo por Agfa con la marca comercial Azura.

15 En los documentos US 6.027.857, US 6.171.735, US 6.420.089, US 6.071.675, US 6.245.481, US 6.387.595, US 6.482.571, US 6.576.401 y US 6.548.222 se desvela un método para preparar una plancha de impresión litográfica en el que una plancha de fotopolímero, después de la exposición a modo de imagen, se monta en una prensa y se procesa en la prensa mediante la aplicación de tinta y de fuente para retirar las áreas sin exposición del soporte. También los documentos US 2003/16577 y US 2004/13968 desvelan un método en el que una plancha que comprende una
20 capa fotopolimerizable puede procesarse en un procesamiento en la prensa con fuente y tinta o con una sustancia de revelado acuosa no alcalina. También se puede añadir un compuesto promotor de la adhesión al precursor de plancha de impresión para mejorar la capacidad de revelado del proceso en la prensa y para mejorar la durabilidad de la plancha en el proceso de impresión. Típicamente, estos compuestos tienen un enlace insaturado etilénicamente y un grupo funcional capaz de adsorberse a la superficie del soporte. Pueden usarse otros compuestos y polímeros como compuestos promotores de la adhesión. El compuesto puede estar presente en la capa fotopolimerizable o en una capa
25 intermedia entre el soporte y la capa fotopolimerizable como se desvela en los documentos EP 851 299, EP 1 091 251, US 2004/214105, EP 1 491 356, US 2005/39620, EP 1 495 866, EP 1 500 498, EP 1 520 694 y EP 1 557 262.

Un primer problema asociado con el procesamiento en la prensa de tales planchas de impresión de fotopolímero es la falta de estabilidad diurna, es decir, la imagen no es estable antes de procesarla y, por lo tanto, la plancha expuesta
30 necesita procesarse dentro de un corto tiempo después de la exposición. Sin embargo, ya que el procesamiento en la prensa no es posible durante un trabajo de impresión, el usuario final debe esperar hasta que el trabajo de impresión previo se haya completado antes de que la plancha expuesta pueda montarse en la prensa y procesarse. Como resultado, la exposición de la plancha para el siguiente trabajo de impresión debe retrasarse hasta justo antes de la terminación del trabajo de impresión previo, a fin de evitar que la plancha sin procesar se vea afectada por la luz ambiental. Como
35 alternativa, la plancha expuesta debe mantenerse en condiciones de luz de seguridad, pero esto reduce de nuevo la facilidad de uso y la comodidad que se asocian normalmente, por ejemplo, con planchas de polímero sensibles a la luz violeta e infrarroja.

Un segundo problema que no queda resuelto en la técnica previa sobre planchas de fotopolímero procesadas en
40 la prensa es la falta de una imagen visible entre la exposición y el procesamiento. Aunque se conoce la adición de un colorante al recubrimiento fotosensible, a fin de obtener una imagen visible después de la retirada de las áreas sin exposición del recubrimiento mediante el procesamiento, esto no permite distinguir una plancha expuesta de una plancha no expuesta inmediatamente después de la exposición a modo de imagen, quedando sólo analizar la calidad de imagen después de la exposición, porque la imagen visible sólo se revela después del procesamiento en la prensa.
45 Además, las planchas procesables en la prensa normalmente no contienen un colorante porque la retirada de las áreas no impresas del recubrimiento en la prensa puede provocar la contaminación de la solución fuente y/o la tinta y puede implicar un número inaceptable de copias impresas antes de que la contaminación por dicho colorante haya desaparecido.

50 Un tercer problema asociado con el procesamiento en prensa con fuente y tinta es una limpieza a fondo insuficiente de las áreas sin exposición.

En la solicitud de patente no publicada PCT/EP 2005/052298, presentada el 18 de mayo de 2005, se describe un
55 método para fabricar una plancha de impresión litográfica en el que el precursor expuesto a modo de imagen se revela con una solución de engomado.

Sumario de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un método para fabricar una plancha de impresión litográfica
60 por medio de un precursor de plancha de fotopolímero, que se percibe por el usuario como un método que no requiere una etapa de procesamiento y en el que la plancha expuesta puede mantenerse en luz ambiental durante un tiempo ilimitado antes de montarse en la prensa. Este objeto se realiza mediante el método definido en la reivindicación 1, que tiene la característica específica de que el precursor de plancha expuesto a modo de imagen se calienta en una unidad de precalentamiento y se trata con una solución de goma en una estación de engomado que comprende al
65 menos una unidad de engomado en la que la plancha se revela y se engoma en una sola etapa y por el que la unidad de precalentamiento y la unidad de engomado se acoplan entre sí mediante el medio de transporte mecánico de plancha o se integran en un único aparato.

ES 2 347 442 T3

Puesto que la plancha se revela y se engoma, la imagen litográfica no puede verse afectada durante mucho tiempo por la luz diurna ambiental. Al contrario, una exposición adicional a la luz del día sólo incrementaría el grado de polimerización de las áreas expuestas, es decir, fortalecería más que deterioraría la imagen.

5 Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un método para fabricar una plancha de impresión litográfica por medio de un precursor de plancha de fotopolímero, que se percibe por el usuario como un método que no requiere una etapa de procesamiento y en el que la plancha expuesta puede mantenerse en luz ambiental durante un tiempo ilimitado antes de montarse en la prensa, y en el que se proporciona una imagen visible antes de montar la plancha en la prensa. Este objeto se realiza por adición de un colorante al recubrimiento de la plancha de fotopolímero.
10 Ya que las áreas no impresas del recubrimiento se retiran en la etapa de engomado, no hay riesgo de contaminación de la solución fuente o tinta durante el comienzo del trabajo de impresión. Otras realizaciones específicas de la invención se definen en las reivindicaciones dependientes.

Breve descripción de los dibujos

15 La Figura 1 muestra esquemáticamente un aparato con una unidad de precalentamiento, una unidad de engomado y una unidad de secado.

20 Figura 2 muestra esquemáticamente un aparato con una unidad de precalentamiento, una unidad de prelavado, una unidad de engomado y una unidad de secado.

Figura 3 muestra esquemáticamente un aparato con una unidad de precalentamiento, una primera unidad de engomado, una segunda unidad de engomado y una unidad de secado.

25 Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método de fabricar una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de:

- 30 a) proporcionar un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende
- (i) un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto de una capa hidrófila,
 - (ii) un recubrimiento sobre dicho soporte que comprende una capa fotopolimerizable, una capa superior y, opcionalmente, una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte,
- 35 en el que dicha capa fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable, un iniciador de la polimerización y un aglutinante, y
- 40 b) exponer a modo de imagen dicho recubrimiento en un montador de planchas,
- c) calentar el precursor en una unidad de precalentamiento,
- 45 d) tratar el precursor en una estación de engomado, que comprende al menos una primera unidad de engomado, aplicando una solución de goma al recubrimiento del precursor, retirando de este modo las áreas no expuestas de la capa fotopolimerizable del soporte, y

50 en el que las etapas (c) y (d) se realizan fuera de la prensa en dicha unidad de precalentamiento y dicha primera unidad de engomado, y en el que dicha unidad de precalentamiento y dicha primera unidad de engomado están acopladas entre sí mediante el medio de transporte mecánico de plancha o están integradas en un único aparato.

55 En la presente invención, el precursor de plancha de impresión se expone a modo imagen fuera de la prensa por medio de un montador de planchas, es decir, un aparato de exposición láser adecuado para exponer a modo de imagen un precursor. El precursor usado en el método de la presente invención es de trabajo negativo, por ello, en las áreas expuestas el recubrimiento se endurece. Aquí, "endurecido" significa que el recubrimiento se vuelve insoluble o no dispersable por la solución de goma y puede lograrse a través de la polimerización y/o reticulación del recubrimiento.

60 Después del procesado de imágenes, el precursor de plancha se calienta, en lo sucesivo en este documento también denominado como "precalentamiento" o "precalentamiento", para incrementar o para acelerar la polimerización y/o la reacción de reticulación. Esta etapa de precalentamiento se realiza en una unidad de precalentamiento, por lo que el precursor se calienta preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 150°C y preferiblemente durante un tiempo de permanencia de aproximadamente 5 segundos a 1 minuto. La unidad de precalentamiento, preferiblemente, está provista de elementos calefactores tales como lámparas IR, lámparas UV, aire caliente, rodillo de metal caliente, etc.

65 Posteriormente a la etapa de precalentamiento, el precursor de plancha se trata, es decir, se revela y se engoma, en una estación de engomado que comprende al menos una unidad de engomado, en la que se aplica una solución

ES 2 347 442 T3

de goma al recubrimiento del precursor por lo que las áreas no expuestas de la capa fotopolimerizable se retiran del soporte y por ello la superficie hidrófila del soporte en las áreas sin exposición se protege por adsorción de goma en una única etapa.

- 5 El revelado con una solución de goma tiene el beneficio adicional de que, debido a la goma restante en la plancha en las áreas sin exposición, no se requiere una etapa adicional de engomado para proteger la superficie del soporte en las áreas sin exposición. Como resultado, el precursor se procesa y se engoma en una única etapa y la imagen litográfica obtenida en la plancha no se verá afectada por la luz diurna ambiental o por la contaminación.
- 10 En la presente invención, la unidad de precalentamiento y la unidad de engomado se acoplan entre sí mediante el medio de transporte mecánico de plancha o están integradas en un único aparato (como se demuestra esquemáticamente en las Figuras 1, 2 y 3), y esto da como resultado un beneficio adicional para el usuario final, por lo que el número de manipulaciones de la plancha para preparar una plancha de impresión se reduce.
- 15 En la etapa de impresión, la plancha se monta en el cilindro de la plancha de la prensa de impresión y se inicia el proceso de impresión.

La solución de goma

- 20 Una solución de goma es típicamente un líquido acuoso que comprende uno o más compuestos protectores de la superficie que son capaces de proteger la imagen litográfica de una plancha de impresión contra la contaminación, por ejemplo, por oxidación, huellas dactilares, grasas, aceite o polvo fino, o de daños, por ejemplo, por arañazos durante el manejo de la plancha. Los ejemplos adecuados de tales compuestos son polímeros o tensioactivos hidrófilos formadores de película. La capa que permanece en la plancha después del tratamiento con la solución de goma comprende preferiblemente entre 0,005 y 20 g/m² del compuesto protector de superficie, más preferiblemente entre 0,010 y 10 g/m², aún más preferiblemente entre 0,020 y 5 g/m².

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

- 35 Los polímeros preferidos para usar como compuestos protectores en la solución de goma son goma arábica, pululano, derivados de celulosa tales como carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa o metilcelulosa, (ciclo)dextrina, poli(alcohol vinílico), poli(vinil pirrolidona), polisacárido, homo- y copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico o acrilamida, un copolímero de vinil metil éter y anhídrido maleico, un copolímero de acetato de vinilo y anhídrido maleico o un copolímero de estireno y anhídrido maleico. Los polímeros más preferidos son homo- o copolímeros de monómeros que contienen grupos carboxílicos, sulfónicos o fosfónicos o las sales de los mismos, por ejemplo, ácido (met)acrílico, acetato de vinilo, ácido estiren sulfónico, ácido vinil sulfónico, ácido vinil fosfónico o ácido acrilamido-propano sulfónico.

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

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

- 55 Los ejemplos del tensioactivo aniónico incluyen alifatos, abietatos, hidroxialcanosulfonatos, alcanosulfonatos, dialquilsulfosuccinatos, bencenosulfonatos de alquilo de cadena lineal, bencenosulfonatos de alquilo ramificado, alquilnaftalenosulfonatos, alquilfenoxipolioxietilpropilsulfonatos, sales de polioxietil alquilsulfonil éteres, N-metil-N-oleiltauratos sódicos, N-alquilsulfosuccinatos de monoamida disódica, sulfonatos de petróleo, aceite de ricino sulfatado, aceite de sebo sulfatado, sales de ésteres sulfúricos de alquilésteres alifáticos, sales de ésteres alquilsulfúricos, ésteres sulfúricos de polioxietil-alquiléteres, sales de ésteres sulfúricos de monoglicéridos alifáticos, sales de ésteres sulfúricos de polioxietilalquilfeniléteres, sales de ésteres sulfúricos de polioxietilstrilfeniléteres, sales de ésteres alquilsulfúricos, sales de ésteres fosfóricos de polioxietilalquiléteres, sales de ésteres fosfóricos de polioxietilalquiléteres, compuestos parcialmente saponificados de copolímeros de estireno-anhídrido maleico, compuestos parcialmente saponificados de copolímeros olefina-anhídrido maleico, y condensados de naftalenosulfonatoformalina. Entre estos tensioactivos aniónicos son particularmente preferidos los dialquilsulfosuccinatos, las sales de ésteres alquilsulfúricos y los alquilnaftalenosulfonatos.

- 65 Los ejemplos específicos de tensioactivos aniónicos adecuados incluyen dodecilfenoxibenceno disulfonato sódico, la sal sódica de naftalenosulfonato alquilado, metilen-dinaftalen-disulfonato disódico, dodecil-bencenosulfonato sódico, alquil-difenilóxido sulfonatado, perfluoroalquilsulfonato amónico o potásico y dioctil-sulfosuccinato sódico.

ES 2 347 442 T3

Los ejemplos adecuados de los tensioactivos no iónicos incluyen polioxietilen alquil éteres, polioxietilen alquil aril éteres en los que el grupo arilo puede ser un grupo fenilo, un grupo naftilo o un grupo heterocíclico aromático, polioxietilen poliestiril fenil éteres, polioxietilen polioxipropileno alquil éteres, polímeros de bloque polioxietileno-polioxipropileno, ésteres parciales de ácidos glicerinalifáticos, ésteres parciales de ácido sorbitanalifático, ésteres parciales de ácido pentaeritrolalifático, ésteres monoalifáticos de propilenglicol, ésteres parciales de ácidos sucrosalifáticos, ésteres parciales de ácido polioxietilensorbitanalifático, ésteres parciales de ácidos polioxietilensorbitolalifáticos, ésteres polietilenglicolalifáticos, ésteres parciales de ácido poliglicerinalifáticos, aceites de ricino polioxietilenados, ésteres parciales de ácidos polioxietilenglicerinalifáticos, dietanolamidas alifáticas, N,N-bis-2-hidroxiálquilaminas, polioxietilen alquilaminas, ésteres trietanolaminaalifáticos, y óxidos de triálquilamina. Entre estos tensioactivos no iónicos se prefieren particularmente los polioxietilen alquilfenil éteres, polioxietilen alquilnaftil éteres y polímeros de bloque polioxietileno-polioxipropileno. Además, pueden usarse similarmente tensioactivos aniónicos y no iónicos fluorínicos y silicónicos.

Dos o más de los tensioactivos anteriores pueden usarse en combinación. Por ejemplo, puede preferirse una combinación de dos o más tensioactivos aniónicos diferentes o una combinación de un tensioactivo aniónico y un tensioactivo no iónico. La cantidad de dicho tensioactivo no se limita de forma específica pero es preferiblemente del 0,01 al 30% en peso, más preferiblemente del 0,05 al 20% en peso. De acuerdo con la presente invención la solución de goma tiene un valor de pH preferiblemente entre 3 y 9, más preferiblemente entre 4,5 y 8,5, aún más preferiblemente entre 5 y 7. El pH de la solución de goma normalmente se ajusta con un ácido mineral, un ácido orgánico o una sal inorgánica en una cantidad del 0,01 al 15% en peso, preferiblemente del 0,02 al 10% en peso. Los ejemplos de los ácidos minerales incluyen ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido metafosfórico. Especialmente se usan ácidos orgánicos como agentes de control del pH y como agentes desensibilizantes. Los ejemplos de los ácidos orgánicos incluyen ácido carboxílicos, ácido sulfónicos, ácidos fosfónicos o sales de los mismos, por ejemplo succinatos, fosfatos, fosfonatos, sulfatos y sulfonatos. Los ejemplos específicos del ácido orgánico incluyen ácido cítrico, ácido acético, ácido oxálico, ácido malónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido levulínico, ácido fítico y ácido fosfónico orgánico.

La solución de goma comprende adicionalmente preferiblemente una sal inorgánica. Los ejemplos de la sal inorgánica incluyen nitrato de magnesio, fosfato sódico monobásico, fosfato sódico dibásico, sulfato de níquel, hexametáfosfato sódico y tripolifosfato sódico. Un dihidrogenofosfato de metal alcalino tal como KH_2PO_4 o NaH_2PO_4 es el más preferido. Otras sales inorgánicas pueden usarse como agentes inhibidores de la corrosión, por ejemplo sulfato de magnesio o nitrato de cinc. El ácido mineral, ácido orgánico o sal inorgánica puede usarse en solitario o en combinación con uno o más de los mismos.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la solución de goma como revelador en el procesado de la plancha comprende preferiblemente una mezcla de un tensioactivo aniónico y una sal inorgánica. En esta mezcla el tensioactivo aniónico es preferiblemente un tensioactivo aniónico con un grupo ácido sulfónico, más preferiblemente una sal de metal alcalino de un difeniléter de mono- o di-alquilo sustituido de ácido sulfónico, y la sal inorgánica es preferiblemente un sal de fosfato mono- o dibásico, más preferiblemente un dihidrogenofosfato de metal alcalino, aún más preferiblemente KH_2PO_4 o NaH_2PO_4 .

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la solución de goma que comprende una mezcla de un tensioactivo aniónico y una sal inorgánica tiene preferiblemente un valor de pH entre 3 y 9, más preferiblemente entre 4 y 8, aún más preferiblemente entre 5 y 7.

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

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

Además, un agente antiséptico y anti-espumante puede estar presente en la solución de goma. Los ejemplos de dicho antiséptico incluyen fenol, derivados del mismo, formalina, derivados de imidazol, deshidroacetato sódico, derivados de 4-isotiazolin-3-ona, benzoisotiazolin-3-ona, derivados de benzotriazol, derivados de amidinaguanidina, sales de amonio cuaternarias, derivados de piridina, derivados de quinolina, derivados de guanidina, diazina, derivados de triazol, oxazol y derivados de oxazina. La cantidad preferida de dicho antiséptico a añadir es tal que puede ejercer un efecto estable sobre las bacteria, hongos, levaduras o similares. Aunque dependiendo de la clase de bacteria, hongo y levadura, es preferiblemente del 0,01 al 4% en peso respecto a la solución de goma en forma diluida. Además, preferiblemente, dos o más antisépticos pueden usarse en combinación para ejercer un efecto aséptico sobre diversos

ES 2 347 442 T3

hongos y bacterias. El agente anti-espumante es preferiblemente un agente anti-espumante de silicona. Entre estos agentes anti-espumantes, puede usarse un agente anti-espumante de emulsión de tipo dispersión o de tipo solubilizado. La cantidad apropiada de dicho agente anti-espumante a añadir es del 0,001 al 1,0% en peso respecto a la solución de goma en forma diluida.

5

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

30

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

35

Una goma cocida tiene una composición similar a la descrita anteriormente, con preferencia adicional hacia compuestos que no se evaporan a las temperaturas de cocido habituales. Las soluciones de goma cocida o soluciones de engomado cocidas pueden ser soluciones acuosas de dodecifenoxibenceno disulfonato sódico, ácido naftaleno sulfónico alquilado, alquil difenil óxido sulfonatado, ácido metileno sulfónico etc. Otras soluciones de engomado contienen un componente polimérico hidrófilo y un componente de ácido orgánico. Otras soluciones de engomado cocidas adicionales contienen la sal potásica del ácido hidroxietilideno fosfónico. Otras soluciones de engomado cocidas adicionales contienen un compuesto de sulfosuccinamato y ácido fosfórico.

40

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

45

En otra realización las soluciones de engomado cocidas comprenden (a) agua, (b) al menos un polímero hidrófilo y (c) al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos orgánicos solubles en agua que comprenden al menos dos funciones ácido y que se seleccionan entre el grupo que consiste en un ácido benceno carboxílico, un ácido benceno sulfónico, un ácido benceno fosfónico, un ácido alcanofosfónico y las sales solubles en agua de los mismos. Los grupos (b) y (c) mencionados que se disuelven en la solución acuosa de acuerdo con la presente invención son tales que no se evaporan a las temperaturas de cocido habituales. La capa protectora que se forma permanece soluble en agua, incluso después del cocido y puede retirarse fácilmente sin dañar la plancha de impresión.

50

55

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

60

El componente (c) comprende en particular: ácidos benceno disulfónicos, ácidos benceno policarboxílicos que tienen de 3 a 6 grupos carboxilo, ácidos alcano difosfónicos que tienen de 1 a 3 átomos de carbono en el grupo alcano, un grupo carboxilo que contiene ácidos alcano difosfónicos que tiene de 5 a 9 átomos de carbono en el grupo alcano y/o una de las sales solubles en agua de estos ácidos (preferiblemente las sales alcalinas o las sales de amonio). Los ejemplos específicos de componente (c) incluyen ácido benceno-1,3-disulfónico, ácido benceno 1,2,4-tricarboxílico (ácido trimelítico), ácido benceno 1,2,4,5-tetracarboxílico (ácido piromelítico), ácido benceno hexacarboxílico (ácido

65

ES 2 347 442 T3

melítico), ácido metano difosfónico (difosfano metano), ácido 4,4-difosfano-heptano-1,7-dioico (ácido 3,3-difosfano-pimeico) y las sales sódicas de estos ácidos. En otras realizaciones la solución de engomado cocida para usar puede contener adicionalmente ácidos hidroxipolicarboxílicos tales como ácido cítrico y/o las sales de los mismos, teniendo los alcanodiolos solubles al menos 4 átomos de carbono tales como hexanodiol-(1,6) y tensioactivos (preferiblemente tensioactivos aniónicos o no iónicos) tales como alquil arilsulfonato, alquil fenol éter sulfonatos y un tensioactivo natural (por ejemplo, saponina). Los ejemplos específicos de soluciones de goma cocida, ingredientes y concentraciones de los mismos pueden encontrarse por ejemplo en los documentos EP-A 222 297, EP-A 1 025 992, DE-A 2 626 473 y US 4.786.581.

10 *El soporte*

Un soporte litográfico particularmente preferido es un soporte de aluminio granulado y anodizado electroquímicamente. El granulado y anodizado de un soporte de aluminio se conoce bien. El ácido usado para granular puede ser, por ejemplo, ácido anhídrido o ácido sulfúrico. El ácido usado para el granulado preferiblemente comprende cloruro de hidrógeno. Pueden usarse también mezclas, por ejemplo de cloruro de hidrógeno y ácido acético. Se conoce bien la relación entre los parámetros de granulado y anodizado electroquímico tales como tensión del electrodo, naturaleza y concentración del electrolito ácido o consumo de energía por un lado y la calidad litográfica obtenida en términos de Ra y peso anódico (g/m^2 de Al_2O_3 formado sobre la superficie de aluminio) por otro lado. Más detalle sobre la relación entre los diversos parámetros de producción y Ra o peso anódico puede encontrarse, por ejemplo, en el artículo "Management of Change in the Aluminium Printing Industry" por F. R. Mayers, publicado en la revista ATB Metallurgie, volumen 42 nr. 1-2 (2002) pág. 69.

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

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

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

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

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

El recubrimiento

El recubrimiento sobre el soporte comprende al menos una capa que comprende una composición fotopolimerizable, dicha capa en lo sucesivo en este documento también denominada "capa fotopolimerizable". Sobre dicha capa fotopolimerizable, puede aplicarse una capa de barrera para el oxígeno que comprende un polímero soluble en agua o que puede hincharse con agua, denominándose dicha capa protectora en lo sucesivo en este documento "capa superior" o "sobrerrecubrimiento" o "capa de sobrerrecubrimiento". Dicho recubrimiento puede comprender además una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte.

El espesor del recubrimiento varía preferiblemente entre 0,4 y 10 g/m^2 , más preferiblemente entre 0,5 y 5 g/m^2 , lo más preferiblemente entre 0,6 y 3 g/m^2 .

ES 2 347 442 T3

La capa fotopolimerizable comprende un compuesto fotopolimerizable, un iniciador de la polimerización capaz de endurecer dicho compuesto polimerizable en las áreas expuestas y un aglutinante. La capa fotopolimerizable puede comprender además un compuesto promotor de la adhesión.

- 5 La capa fotopolimerizable tiene un espesor de recubrimiento que varía preferiblemente entre 0,4 y 5,0 g/m², más preferiblemente entre 0,5 y 3,0 g/m², lo más preferiblemente entre 0,6 y 2,2 g/m².

El compuesto promotor de la adhesión

10

El compuesto promotor de la adhesión es un compuesto capaz de interactuar con dicho soporte, preferiblemente un compuesto que tiene un enlace etilénicamente insaturado polimerizable por adición y un grupo funcional capaz de interactuar con el soporte, más preferiblemente un grupo funcional capaz de interactuar con un soporte de aluminio granulado y anodizado. Por "interaccionar" se entiende cada tipo de reacción física y/o química o proceso mediante el cual entre el grupo funcional y el soporte, se forma un enlace que puede ser un enlace covalente, un enlace iónico, un enlace complejo, un enlace coordinado o un enlace de tipo puente de hidrógeno y que puede formarse mediante un proceso de absorción, una reacción química, una reacción ácido base, una reacción de formación de complejos o una reacción de un grupo quelante o un ligando. El compuesto promotor de la adhesión puede estar presente en la capa fotopolimerizable y/o en una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte.

20

El compuesto promotor de la adhesión puede seleccionarse entre al menos uno de los compuestos de bajo peso molecular o compuestos poliméricos como se describe en el documento EP-A 1 851 299 de la línea 22 en la página 3 a la línea 1 en la página 4, el documento EP-A 1 500 498 del párrafo [0023] en la página 7 al párrafo [0052] en la página 20, el documento EP-A 1 495 866 del párrafo [0030] en la página 5 al párrafo [0049] en la página 11, el documento EP-A 1 091 251 del párrafo [0014] en la página 3 al párrafo [0018] en la página 20 y el documento EP-A 1 520 694 del párrafo [0023] en la página 6 al párrafo [0060] en la página 19. Los compuestos preferidos son aquellos compuestos que comprenden un grupo fosfato o fosfonato como grupo funcional capaz de absorberse sobre el soporte de aluminio que comprenden un grupo reactivo con un doble enlace etilénico polimerizable por adición, especialmente aquellos descritos en el documento EP-A 851 299 de la línea 22 en la página 3 a la línea 1 en la página 4 y el documento EP-A 1 500 498 del párrafo [0023] en la página 7 al párrafo [0052] en la página 20. Se prefieren también aquellos compuestos que comprenden grupos trialcóxi-silano, en lo sucesivo en ese documento denominados también grupos "trialcóxi silano", en los que el alquilo es preferiblemente metilo o etilo o en los que los grupos trialcóxi silano están hidrolizados al menos parcialmente a grupos silanol, como un grupo funcional capaz de absorberse sobre el soporte, especialmente agentes de acoplamiento de silano que tienen un grupo reactivo con doble enlace etilénico polimerizable por adición como se describe en el documento EP-A 1 557 262 párrafo [0279] en la página 49 y el documento EP-A 1 495 866 del párrafo [0030] en la página 5 al párrafo [0049] en la página 11.

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

40

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

45

La capa intermedia opcional tiene un espesor de recubrimiento que preferiblemente varía entre 0,001 y 1,5 g/m², más preferiblemente entre 0,003 y 1,0 g/m², más preferiblemente aún entre 0,005 y 0,7 g/m².

El compuesto polimerizable y el iniciador de la polimerización

De acuerdo con una realización de la presente invención, dicho monómero u oligómero polimerizable es un monómero u oligómero que comprende al menos un grupo funcional epoxi o éter vinílico y dicho iniciador es un generador de ácido Bronsted capaz de generar ácido libre, opcionalmente en presencia de un sensibilizador, tras la exposición, en lo sucesivo en este documento dicho iniciador también denominado como "fotoiniciador catiónico" o "iniciador catiónico".

55

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

60

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

65

De acuerdo con una realización más preferida de la presente invención, dicho monómero u oligómero polimerizable es un compuesto etilénicamente insaturado, que tiene al menos un grupo etilénico terminal, en lo sucesivo en este

documento también denominado “monómero polimerizable por radicales libres”, y dicho iniciador es un compuesto capaz de generar radicales libres, opcionalmente en presencia de un sensibilizador, tras la exposición, en lo sucesivo en este documento dicho iniciador también denominado “iniciador de radicales libres”.

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

Cualquier iniciador por radicales libres capaz de generar radicales libres directamente o en presencia de un sensibilizador tras la exposición puede usarse como el iniciador por radicales libres de esta invención. Los iniciadores por radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo los derivados de acetofenona (tales como 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, y 2-metil-1-[4-(metiltio) fenil-2-morfolino propan-1-ona]; benzofenona; bencilo; cetocumarina (tales como 3-benzoil-7-metoxi cumarina y 7-metoxi cumarina); xantona; tioxantona; benzoína o una antraquinona sustituida con alquilo; sales onio (tales como hexafluoroantimonato de diariliodonio, triflato de diariliodonio, hexafluoroantimonato de (4-(2-hidroxitetradeciloxi)-fenil) feniliodonio, hexafluorofosfato de triarilsulfonio, p-toluenosulfonato de triarilsulfonio, hexafluoroantimonato de (3-fenilpropan-2-onil) triaril fosfonio, y hexafluorofosfato de N-etoxi(2-metil)piridinio, y sales onio como se describe en las Patentes de Estados Unidos N° 5.955.238, 6.037.098, y 5.629.354); sales borato (tales como tetrabutylamonio trifenil(n-butyl)borato, tetraetilamonio trifenil(n-butyl)borato, difeniliodonio tetrafenilborato, y trifenilsulfonio trifenil(n-butyl)borato, y sales borato como se describe en las Patente de Estados Unidos N° 6.232.038 y 6.218.076); s-triazinas sustituidas con haloalquilo (tales como 2,4-bis(triclorometil)-6-(p-metoxi-estiril)-s-triazina, 2,4-bis(triclorometil)-6-(4-metoxinaft-1-il)-s-triazina, 2,4-bis(triclorometil)-6-piperonil-s-triazina, y 2,4-bis(triclorometil)-6-[(4-etoxi-etil-enoxi)-fen-1-il]-s-triazina, y s-triazinas como se describe en las Patentes de Estados Unidos N° 5.955.238, 6.037.098, 6.010.824 y 5.629.354); y titanoceno (bis(eta-9-2,4-ciclopentadien-1-il), bis [2,6-difluoro-3-(1 H-pirrol-1-il)fenil] titanio). La sales onio, las sales borato y s-triazina son los iniciadores por radicales libres preferidos. Las sales de diariliodonio y las sales de triarilsulfonio son las sales onio preferidas. Las sales de triarilalquilborato son las sales de borato preferidas. Las s-triazinas sustituidas con triclorometilo son las s-triazinas preferidas.

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

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

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

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

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

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

ES 2 347 442 T3

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

La capa fotopolimerizable puede comprender también un monómero multifuncional. Este monómero contiene al menos dos grupos funcionales seleccionados entre un grupo etilénicamente insaturado y/o un grupo epoxi o éter vinílico. Los monómeros multifuncionales particulares para usar en el recubrimiento fotopolimérico se describen en los documentos US 6.410.205, US 5.049.479, EP 1079276, 1369232, EP 1369231 EP 1341040, US 2003/0124460, EP 1241002, EP 1288720 y en el libro de referencia que incluye las referencias citadas: Chemistry & Technology UV & EB formulation for coatings, inks & paints - Volumen 3 - Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerisation of K. K. Dietliker - Editado por P.K.T. Oldring - 1991 - ISBN 0 947798161. Se prefieren particularmente los monómeros multifuncionales de (met)acrilato de uretano, que pueden usarse solos o en combinación con otros monómeros multifuncionales de (met)acrilato.

La capa fotopolimerizable puede comprender también un co-iniciador. Típicamente, se usa un co-iniciador en combinación con un iniciador por radicales libres y/o un iniciador catiónico. Los co-iniciadores particulares para usar en el recubrimiento fotopolimérico se describen en los documentos US 6,410,205, US 5,049,479, EP 1079276, 1369232, EP 1369231 EP 1341040, US 2003/0124460, EP 1241002, EP 1288720 y en el libro de referencia que incluye las referencias citadas: Chemistry & Technology UV & EB formulation for recubrimientos, inks & paints - Volumen 3 -Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerisation de K. K. Dietliker - Editado por P.K.T. Oldring - 1991 - ISBN 0 947798161.

La capa fotopolimerizable puede comprender también un inhibidor. Los inhibidores particulares para usar en el recubrimiento fotopolimérico se describen en los documentos US 6.410.205, EP 1288720 y en la solicitud de patente no publicada EP-A 04101955, presentada el 6/5/2004.

El aglutinante de la capa fotopolimerizable

La capa fotopolimerizable puede comprender adicionalmente también otro aglutinante. Este aglutinante puede seleccionarse entre un amplio conjunto de polímeros orgánico. Pueden usarse también composiciones de diferentes aglutinantes. Los aglutinantes útiles incluyen, por ejemplo, polialquileno clorado (en particular polietileno clorado y polipropileno clorado), alquil ésteres o alqueni ésteres de ácido polimetacrílico (en particular (met)acrilato de polimetileno, (met)acrilato de polietileno, (met)acrilato de polibutileno, (met)acrilato de poliisobutileno, (met)acrilato de polihexileno, (met)acrilato de poli(2-etilhexileno) y (met)acrilato de polialquilo, copolímeros de alquil ésteres o alqueni ésteres de ácido (met)acrílico con otros monómeros copolimerizables (en particular con (met)acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno y/o butadieno), cloruro de polivinilo (PVC), copolímeros de cloruro de vinilo/(met)acrilonitrilo, cloruro de polivinilideno (PVDC), copolímeros de cloruro de vinilideno/(met)acrilonitrilo, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, polivinil pirrolidona, copolímeros de vinil pirrolidona o vinil pirrolidona alquilada, polivinil caprolactama, copolímeros de vinil caprolactama, poli(met)acrilonitrilo, copolímeros de (met)acrilonitrilo/estireno, copolímeros de (met)acrilamida/(met)acrilato de alquilo, terpolímeros de (met)acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), poliestireno, poli(α -metilestireno), poliamidas, poliuretanos, poliésteres, metil celulosa, etil celulosa, acetil celulosa, hidroxil-(alquil C₁-C₄)celulosa, carboximetil celulosa, polivinil formal y polivinil butiral. Los aglutinantes particularmente preferidos son polímeros que tienen vinilcaprolactama, vinilpirrolidona o vinilpirrolidona alquilada como unidades monoméricas. Los polímeros de vinilpirrolidona alquilada pueden obtenerse injertando alfa-olefinas sobre la estructura del polímero de vinilpirrolidona. Los ejemplos típicos de dichos productos son los polímeros Agrimer AL Graft disponibles en el mercado en ISP.

La longitud del grupo de alquilación puede variar de C₄ a C₃₀. Otros aglutinantes útiles son aglutinantes que contienen grupos carboxilo, en particular copolímeros que contienen unidades monoméricas de ácidos carboxílicos α,β -insaturados o unidades monoméricas de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados (preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido protónico, ácido vinilacético, ácido maleico o ácido itacónico). Mediante el término "copolímeros" en el contexto de la presente invención se entienden polímeros que contienen unidades de al menos 2 monómeros diferentes, así como también terpolímeros y polímeros mixtos superiores. Los ejemplos particulares de copolímeros útiles son aquellos que contienen unidades de ácido (met)acrílico y unidades de (met)acrilatos de alquil, (met)acrilatos de alilo y/o (met)acrilonitrilo así como copolímeros que contienen unidades de ácido crotónico y unidades de (met)acrilatos de alquilo y/o copolímeros de (met)acrilonitrilo y ácido vinilacético/(met)acrilato de alquilo. Son adecuados también los copolímeros que contienen unidades de anhídrido maleico o monoalquil ésteres de ácido maleico. Entre estos están, por ejemplo, los copolímeros que contienen unidades de anhídrido maleico y estireno, éteres o ésteres

insaturado o hidrocarburos alifáticos insaturados y los productos de esterificación obtenidos a partir de dichos copolímeros. Otros aglutinantes adecuados son productos que pueden obtenerse a partir de la conversión de polímeros que contienen hidroxilo con anhídridos dicarboxílicos intramoleculares. Otros aglutinantes útiles son polímeros en los que están presentes grupos con átomos de hidrógeno ácido, algunos o todos los cuales se convierten con isocianatos activados. Los ejemplos de estos polímeros son productos obtenidos por conversión de polímeros que contienen hidroxilo con isocianatos de sulfonilo alifáticos o aromáticos o isocianatos de ácido fosfínico. También son adecuados polímeros con grupos hidroxilo alifáticos o aromáticos, por ejemplo copolímeros que contienen unidades de (met)acrilatos de hidroxialquil, alcohol alílico, hidroxiestireno o alcohol vinílico, así como resinas epoxi, con la condición de que porten un número suficiente de grupos OH libres. El aglutinante útil particular y los aglutinantes reactivos útiles particulares se describen en los documentos EP 1 369 232, EP 1 369 231, EP 1 341 040, US 2003/0124460, EP 1 241 002, EP 1 288 720, US 6.027.857, US 6.171.735 y US 6.420.089.

Los polímeros orgánicos usados como aglutinantes tienen un peso molecular medio típico P_m entre 600 y 700.000 preferiblemente entre 1000 y 350.000. Se da preferencia adicionalmente a polímeros que tienen un número de ácido entre 10 y 250, preferiblemente 20 a 200 o un número de hidroxilo entre 50 y 750, preferiblemente entre 100 y 500. La cantidad de aglutinante o aglutinantes generalmente varía del 10 al 90% en peso preferiblemente del 20 al 80% en peso respecto al peso total de los componentes no volátiles de la composición.

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

En otra realización el aglutinante polimérico comprende una cadena principal hidrófoba y grupos colgante que incluyen, por ejemplo, un segmento hidrófilo de poli(óxido de alquileo). El aglutinante polimérico puede incluir también grupos ciano colgantes unidos a la cadena principal hidrófoba. Puede emplearse también una combinación de dichos aglutinantes. Generalmente, el aglutinante polimérico es un sólido a temperatura ambiente y es típicamente un termoplástico no elastomérico. El aglutinante polimérico comprende tanto regiones hidrófilas como hidrófobas, que se cree que son importantes para potenciar la diferenciación de las áreas expuestas y no expuestas facilitando la capacidad de revelado. Generalmente, el aglutinante polimérico se caracteriza por un peso molecular medio en número (M_n) en el intervalo de aproximadamente 10.000 a 250.000, más habitualmente en el intervalo de aproximadamente 25.000 a 200.000. La composición polimerizable puede comprender partículas discretas del aglutinante polimérico. Preferiblemente, las partículas discretas son partículas del aglutinante polimérico que están suspendidas en la composición polimerizable. La presencia de partículas discretas tiende a promover la capacidad de revelado de las áreas no expuestas. Los ejemplos específicos de aglutinantes poliméricos de acuerdo con esta realización se describen en los documentos US 6.899.994, 2004/0260050, US2005/0003285, US2005/0170286 y US2005/0123853. Además del aglutinante polimérico de esta realización la capa que puede formar imagen puede comprender adicionalmente uno o más co-aglutinantes. Los co-aglutinantes típicos son polímeros solubles en agua o dispersables en agua, tales como derivados de celulosa, alcohol polivinílico, ácido poliacrílico, ácido poli(met)acrílico, poli vinil pirrolidona, poli-lactida, ácido poli vinil fosfónico, copolímero sintéticos tales como el copolímero de un (met)acrilato de alcoxi polietilenglicol. Los ejemplos específicos de co-aglutinantes se describen en los documentos US2004/0260050, US2005/0003285 y US2005/0123853. Los precursores de la plancha de impresión, cuya capa de formación de imagen comprende un aglutinante y opcionalmente un co-aglutinante de acuerdo con esta realización, descritos con más detalle en los documentos US2004/0260050, US2005/0003285 y US2005/0123853, comprenden opcionalmente un recubrimiento superior y una capa intermedia.

55

Tensioactivo

Pueden añadirse diversos tensioactivos en la capa fotopolimerizable para permitir o potenciar la capacidad de revelado del precursor con una solución de goma. Pueden usarse tanto tensioactivos poliméricos como moleculares pequeños. Se prefieren los tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos no iónicos preferidos son polímeros y oligómeros que contienen uno o más segmentos poliéter (tal como polietilenglicol, polipropilenglicol y copolímero de etilenglicol y propilenglicol). Los ejemplos de tensioactivos no iónicos preferidos son copolímeros de bloque de propilenglicol y etilenglicol (denominado también copolímero de bloque de óxido de propileno y óxido de etileno); oligómeros de acrilato etoxilados o propoxilados; y alquilfenoles polietoxilados y alcoholes grasos polietoxilados. El tensioactivo no iónico se añade preferiblemente en una cantidad que varía entre el 0,1 y 30% en peso del recubrimiento, más preferiblemente entre el 0,5 y el 20% y más preferiblemente aún entre el 1 y el 15%.

65

Sensibilizador

La composición fotocurable puede comprender también un sensibilizador. Los sensibilizadores altamente preferidos son sensibilizadores absorbedores de luz violeta, que tienen un espectro de absorción entre 350 nm y 450 nm, preferiblemente entre 370 nm y 420 nm, más preferiblemente entre 390 nm y 415 nm. Los sensibilizadores preferidos particulares se describen el documento EP 1 349 006 párrafo [0007] a [0009], documento EP-A-3103499, presentado el 22/09/2003 y el documento WO 2004/047930, incluyendo la referencias citadas en esta solicitudes de patente. Otros sensibilizadores altamente preferidos son tintes absorbedores de luz infrarroja, que tienen un espectro de absorción entre 750 nm y 1300 nm, preferiblemente entre 780 nm y 1200 nm, más preferiblemente entre 800 nm y 1100 nm. Los sensibilizadores preferidos son tintes de heptametina, especialmente los tintes descritos en el documento EP 1 359 008 del párrafo [0030] al [0032]. Otros sensibilizadores preferidos son sensibilizadores absorbedores de luz azul, verde o roja, que tienen un espectro de absorción entre 450 nm y 750 nm. Los sensibilizadores útiles pueden seleccionarse entre los tintes sensibilizadores descritos en los documentos US 6.410.205, US 5.049.479, EP 1 079 276, EP 1 369 232, EP 1 369 231, EP 1 341 040, US 2003/0124460, EP 1 241 002 y EP 1 288 720.

Colorante

La capa fotopolimerizable u otra capa del recubrimiento puede comprender también un colorante. El colorante puede estar presente en la capa fotopolimerizable o en una capa diferente por debajo o por encima de la capa fotopolimerizable. Después del procesado con una solución de goma, al menos parte del colorante permanece sobre las áreas de recubrimiento endurecidas y puede producirse una imagen visible sobre el soporte retirando el recubrimiento, incluyendo el colorante, en las áreas no expuestas durante el procesado de la goma.

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

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

Los ejemplos específicos de pigmentos orgánicos incluyen pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinacridonaquinona, pigmentos de dioxazina, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de antrapirimidina, pigmentos de antrantrona, pigmentos de indantrona, pigmentos de flavantrona, pigmentos de perileno, pigmentos de dicetopirrolpirrol, pigmentos de perinona, pigmentos de quinofalona, pigmentos de antraquinona, pigmentos de tioíndigo, pigmentos de bencimidazolona, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de azometina y pigmentos azo.

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

- Pigmentos de color azul que incluyen I.C. Pigmento Azul 1, I.C. Pigmento Azul 2, I.C. Pigmento Azul 3, I.C. Pigmento Azul 15 : 3, I.C. Pigmento Azul 15 : 4, I.C. Pigmento Azul 15 : 34, I.C. Pigmento Azul 16, I.C. Pigmento Azul 22, I.C. Pigmento Azul 60 y similares; y I.C. Azul Vat 4, I.C. Azul Vat 60 y similares;

- Pigmentos de color rojo que incluyen I.C. Pigmento Rojo 5, I.C. Pigmento Rojo 7, I.C. Pigmento Rojo 12, I.C. Pigmento Rojo 48 (Ca), I.C. Pigmento Rojo 48 (Mn), I.C. Pigmento Rojo 57 (Ca), I.C. Pigmento Rojo 57 : 1, I.C. Pigmento Rojo 112, I.C. Pigmento Rojo 122, I.C. Pigmento Rojo 123, I.C. Pigmento Rojo 168, I.C. Pigmento Rojo 184, I.C. Pigmento Rojo 202, y I.C. Pigmento Rojo 209;

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

- Pigmentos de color naranja que incluyen I.C. Pigmento Naranja 36, I.C. Pigmento Naranja 43, y una mezcla de estos pigmentos. Los pigmentos coloreados verdes incluyen I.C. Pigmento Verde 7, I.C. Pigmento Verde 36, y una mezcla de estos pigmentos;

- Pigmentos de color negro que incluyen: aquellos fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation, por ejemplo, N° 2300, N° 900, MCF 88, N° 33, N° 40, N° 45, N° 52, MA 7, MA 8, MA 100, y N° 2200 B; aquellos fabricados por Columbian Carbon Co., Ltd., por ejemplo, Raven 5750, Raven 5250, Raven 5000, Raven 3500, Raven 1255,

ES 2 347 442 T3

y Raven 700; aquellos fabricados por Cabot Corporation, por ejemplo, Regal 400 R, Regal 330 R, Regal 660 R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, y Monarch 1400; y aquellos fabricados por Degussa, por ejemplo, Color Negro FW1, Color Negro FW 2, Color Negro FW 2 V, Color Negro FW 18, Color Negro FW 200, Color Negro S 150, Color Negro S 160, Color Negro S 170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140 U, Negro Especial 6, Negro Especial 5, Negro Especial 4A, y Negro Especial 4.

Pueden usarse también otros tipos de pigmentos tales como pigmentos marrones, pigmentos violeta, pigmentos fluorescentes y pigmentos metálicos en polvo como colorante. Los pigmentos pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más pigmentos como colorante. Se prefieren los pigmentos de color azul, incluyendo los pigmentos cian.

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

Los pigmentos tienen un tamaño de partícula que es preferiblemente menor de $10\ \mu\text{m}$, más preferiblemente menor de $5\ \mu\text{m}$ y especialmente preferiblemente menor de $3\ \mu\text{m}$. El método para dispersar los pigmentos puede ser cualquier método de dispersión conocido que se usa para la producción de tinta o tóner o similares. Las máquinas de dispersión incluyen un dispersador ultrasónico, un molino de arena, una moledora, un molino de perlas, un súper molino, un molino de bolas, un impulsor, un dosificador, un molino KD, un molino coloidal, un dinatrón, un molino de tres rodillos y un amasador de prensa. Los detalles de los mismos se describen en "Latest Pigment Applied Technology" (CMC Publications, publicado en 1986).

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

Típicamente, la cantidad de pigmento en el recubrimiento puede estar en el intervalo de aproximadamente $0,005\ \text{g/m}^2$ a $2\ \text{g/m}^2$, preferiblemente aproximadamente $0,007\ \text{g/m}^2$ a $0,5\ \text{g/m}^2$, más preferiblemente de aproximadamente $0,01\ \text{g/m}^2$ a $0,2\ \text{g/m}^2$, más preferiblemente aún de aproximadamente $0,01\ \text{g/m}^2$ a $0,1\ \text{g/m}^2$. El colorante puede ser también un tinte. Puede usarse cualquier tinte conocido, tal como los tintes disponibles en el mercado o los tintes descritos, por ejemplo, en "Dye Handbook" (editado por la Organic Synthetic Chemistry Association, publicado en 1970) que son coloreados para el ojo humano, pueden usarse como colorante en el recubrimiento fopolimerizable. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen tintes azo, tintes azo de sal-complejo metálico, tintes azo de pirazolona, tintes de antraquinona, tintes de ftalocianina, tintes de carbonio, tintes de quinonimina, tintes de metino y similares. Se prefieren los tintes de ftalocianina. Los tintes adecuados son tintes orgánicos formadores de sal y pueden seleccionarse entre tintes solubles en aceite y tintes básicos. Los ejemplos específicos de los mismos son (en este documento IC es una abreviatura para Índice de Color): Aceite Amarillo 101, Aceite Amarillo 103, Aceite Rosa 312, Aceite Verde BG, Aceite Azul GOS, Aceite Azul 603, Aceite Negro BY, Aceite Negro BS, Aceite Negro T-505, Victoria Azul Puro, Violeta de Cristal (CI42555), Violeta de Metilo (CI42535), Violeta de Etilo, Rodamina B (CI415170B), Verde Malaquita (CI42000), Azul de Metileno (CI52015). También los tintes descritos en el documento GB 2 192 729 pueden usarse como colorante.

Típicamente, la cantidad de tinte en el recubrimiento puede estar en el intervalo de aproximadamente $0,05\ \text{g/m}^2$ a $2\ \text{g/m}^2$, preferiblemente de aproximadamente $0,007\ \text{g/m}^2$ a $0,5\ \text{g/m}^2$, más preferiblemente de aproximadamente $0,01\ \text{g/m}^2$ a $0,2\ \text{g/m}^2$, más preferiblemente aún de aproximadamente $0,01\ \text{g/m}^2$ a $0,1\ \text{g/m}^2$.

Agente de impresión

La capa fopolimerizable u otra capa del recubrimiento puede comprender también un agente de impresión, es decir, un compuesto que sea capaz de cambiar el color del recubrimiento tras la exposición. Después de la exposición a modo de imagen del precursor, puede producirse una imagen visible, denominada en lo sucesivo en este documento "imagen de impresión". El agente de impresión puede ser un compuesto como se describe en el documento EP-A 1 491 356 párrafos [0116] a [0119] en las páginas 19 y 20 y en el documento US 2005/8971 párrafos [0168] a [0172] en la

ES 2 347 442 T3

página 17. Los agentes de impresión preferidos son los compuestos descritos en la solicitud PCT no publicada PCT/EP 2005/053141, presentada el 1 de julio de 2005, de la línea 1 página 9 a la línea 27 página 20. Los más preferidos son los tintes IR como se describe en la solicitud de patente no publicada EP 05 105 440, presentada el 21 de junio de 2005, de la línea 32 página 5 a la línea 9 página 32.

5

El contraste

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

15

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

30 *La capa superior*

El recubrimiento puede comprender una capa superior que actúa como una capa de barrera para el oxígeno, denominada en lo sucesivo en este documento "capa de sobrerrecubrimiento" o "sobrerrecubrimiento". Los aglutinantes preferidos que pueden usarse en la capa superior son alcohol polivinílico y los polímeros descritos en los documentos 35 EP-A-3103498, presentado el 22/09/2003, US 6.410.205 y EP 1 288 720, incluyendo las referencias citadas en estas patentes y solicitudes de patente. El aglutinante más preferido para la capa superior es alcohol polivinílico. El alcohol polivinílico tiene preferiblemente un grado de hidrólisis que varía entre el 74% en moles y el 99% en moles. El peso molecular medio en peso del alcohol polivinílico puede medirse mediante la viscosidad de una solución acuosa, al 4% en peso, a 20°C como se define en DIN 53 015, y este número de viscosidad varía preferiblemente entre 3 y 26, más 40 preferiblemente entre 3 y 15, aún más preferiblemente entre 3 y 10.

El espesor del recubrimiento de la capa superior es preferiblemente entre 0,25 y 1,75 g/m², más preferiblemente entre 0,25 y 1,3 g/m², aún más preferiblemente entre 0,25 y 1,0 g/m². En una realización más preferida de la presente invención, la capa superior tiene un espesor de recubrimiento entre 0,25 y 1,75 g/m² y comprende un alcohol polivi- 45 nílico que tiene un grado de hidrólisis que varía entre el 74% en moles y el 99% en moles y un número de viscosidad como se ha definido anteriormente que varía entre 3 y 26.

En una realización preferida, la composición y el espesor de la capa superior se optimizan para obtener una alta sensibilidad, una buena estabilidad a la luz diurna y una menor o ninguna formación de residuos durante el proce- 50 sado. Para reducir los residuos, la capa superior comprende menos alcohol polivinílico y alcohol polivinílico con un menor peso molecular, usándose preferiblemente un número de viscosidad menor de 26, más preferiblemente menor de 10 y un espesor tan bajo como sea posible pero mayor de 0,25 g/m². Para mejorar la sensibilidad, se desea una buena barrera para el oxígeno, usando un alcohol polivinílico con un alto grado de hidrólisis, preferiblemente del 88-98% y un mayor espesor de la capa superior. Para mejorar la estabilidad a la luz diurna, se desea una pequeña 55 penetración de oxígeno usando una barrera de oxígeno con una propiedad de barrera reducida para oxígeno, preferiblemente usando un espesor más pequeño de la capa superior y con un alcohol polivinílico que tiene un menor grado de hidrólisis. Debido a un buen equilibrio de estos elementos, puede obtenerse una propiedad optimizada para el precursor.

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

Exposición

65

La etapa de exposición a modo de imagen se realiza fuera de la prensa en un montador de planchas, es decir, en un aparato de exposición adecuado para la exposición a modo de imagen del precursor mediante un láser tal como un diodo láser, que emite a aproximadamente 830 nm, un láser NdYAG, que emite a aproximadamente 1060 nm, un láser

ES 2 347 442 T3

violeta, que emite a aproximadamente 400 nm o un láser de gas tal como un láser AR o mediante una exposición UV modulada digitalmente, por ejemplo mediante dispositivos de espejo digitales o mediante una exposición convencional en contacto con una máscara. En una realización preferida de la presente invención, el precursor se expone a modo de imagen mediante un láser que emite luz IR o luz violeta.

5

Pre calentamiento

Después de esta etapa de exposición a modo de imagen el precursor se calienta en una unidad de pre calentamiento para potenciar o acelerar la reacción de polimerización y/o reticulación. Esta etapa de pre calentamiento se realiza preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 80°C a 150°C y preferiblemente durante un tiempo de permanencia de 5 segundos a 1 minuto. La unidad de pre calentamiento está provista preferiblemente de elementos calefactores tales como lámparas de IR, lámparas de UV, aire calentado, un rodillo metálico calentado, etc.

De acuerdo con la presente invención, la unidad de pre calentamiento está acoplada a la unidad de engomado mediante el medio de transporte mecánico de plancha o en el dicha estas dos unidades están integradas en un único aparato (como se demuestra esquemáticamente en las Figuras 1, 2 y 3).

20 *Lavado*

Después de la etapa de pre calentamiento, y antes de la etapa de revelado de la goma, el precursor puede lavarse en una estación de pre lavado, con lo que al menos parte de la capa superior puede retirarse suministrando un líquido de lavado, es decir, agua o una solución acuosa, al recubrimiento del precursor. El líquido de lavado es preferiblemente agua, más preferiblemente agua corriente.

25

El término acuoso incluye agua o mezclas de agua con disolventes orgánicos miscibles en agua, tales como alcoholes, por ejemplo metanol, etanol 2, propanol, butanol, alcohol iso-amílico, octanol, alcohol cetílico, etc.; glicoles por ejemplo etilenglicol; glicerina; N-metil pirrolidona, metoxipropanol y cetonas, por ejemplo 2-propanona y 2-butanona, etc. El disolvente orgánico miscible en agua puede estar presente en estas mezclas como máximo al 50% en peso, preferiblemente menos del 20% en peso, más preferiblemente menos de 10% en peso, aún más preferiblemente no hay disolvente orgánico presente en la solución acuosa. La solución acuosa puede comprender adicionalmente un compuesto solubilizador o dispersarse en agua o una mezcla de agua y un disolvente miscible en agua. Dichos compuestos pueden seleccionarse entre los compuestos de la solución de goma como se ha descrito anteriormente.

35

El líquido de lavado usado en esta etapa tiene preferiblemente una temperatura que varía entre 15°C y 85°C, más preferiblemente entre 18°C y 65°C, más preferiblemente aún entre 20°C y 55°C.

La estación de pre lavado puede comprender al menos una unidad de pre lavado en la que el líquido de lavado se aplica al precursor por una técnica de pulverización, inyección a chorro, inmersión o recubrimiento, incluyendo recubrimiento rotatorio, recubrimiento con rodillo, recubrimiento en ranura o recubrimiento por huecograbado o frotándolo con un paño impregnado o por vertido bien a mano o en un aparato automático. Se prefieren las técnicas de pulverización, inyección a chorro, inmersión o recubrimiento.

45

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

50

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

55

El líquido de lavado usado en la etapa de pre lavado puede recogerse en un tanque y el líquido de lavado puede usarse varias veces. El líquido de lavado puede rellenarse añadiendo agua fresca y/o una solución acuosa fresca al tanque de la unidad de pre lavado. Dicha agua fresca y solución acuosa fresca son, respectivamente, agua y solución acuosa que no se han usado antes para lavar un precursor. De una manera alternativa, el líquido de lavado puede usarse solo una vez, es decir, solo se aplica agua fresca o una solución acuosa fresca al recubrimiento mediante, preferiblemente, una técnica de pulverización o de inyección a chorro. Preferiblemente se usa agua corriente en esta manera alternativa.

65

La estación de pre lavado puede comprender dos o más unidades de pre lavado, preferiblemente dos o tres unidades de pre lavado.

En una realización preferida de la presente invención, la estación de prelavado comprende una primera y segunda unidades de prelavado con lo que el precursor se lava en primer lugar en la primera unidad de prelavado y posteriormente se lava en la segunda unidad de prelavado. El precursor puede lavarse en primer lugar en la primera unidad de prelavado con el líquido de lavado que se ha usado en la segunda unidad de prelavado y, posteriormente, lavarse en la segunda unidad de prelavado con agua fresca o una solución acuosa fresca mediante, preferiblemente, una técnica de pulverización o de inyección a chorro. En una manera alternativa, la primera y segunda unidades de prelavado preferiblemente tienen la configuración de un sistema en cascada, con lo que el líquido de lavado usado para lavar el precursor en la primera y segunda unidades de prelavado está presente respectivamente en un primer y segundo tanques y con lo que el líquido de lavado del segundo tanque rebosa al primer tanque cuando el agua fresca o la solución acuosa fresca se añade a la segunda unidad de prelavado.

En otra realización de la presente invención, la estación de prelavado puede comprender una primera, una segunda y una tercera unidades de prelavado, con lo que el precursor se lava en primer lugar en la primera unidad de prelavado, posteriormente en la segunda unidad de prelavado y finalmente en la tercera unidad de prelavado. El precursor puede lavarse en primer lugar en la primera unidad de prelavado con un líquido de lavado que se ha usado en la segunda unidad de prelavado, posteriormente se lava en la segunda unidad de prelavado con el líquido de lavado que se ha usado en la tercera unidad de prelavado y finalmente se lava en la tercera unidad de prelavado con agua fresca o solución acuosa fresca, preferiblemente por una técnica de pulverizado o inyección a chorro. En una manera alternativa, la primera, segunda y tercera unidades de prelavado preferiblemente tienen la configuración de un sistema en cascada, con lo que los líquidos de lavado usados para lavar el precursor en la primera, segunda y tercera unidades de prelavado están presentes respectivamente en un primer, segundo y tercer tanques y con lo que el líquido de lavado del tercer tanque rebosa al segundo tanque cuando el agua fresca o la solución acuosa fresca se añade a la tercera unidad de prelavado y el líquido de lavado del segundo tanque rebosa al primer tanque.

En otra realización de la presente invención, el líquido de lavado usado en cada una de las unidades de prelavado puede regenerarse también retirando el material insoluble presente en el líquido de lavado. La presencia de material insoluble en el líquido de lavado está causada por diversas razones, por ejemplo, lavando un recubrimiento que contiene pigmento, por evaporación del disolvente o el agua del líquido de lavado o por sedimentación, coagulación o floculación de los componentes existentes en el líquido de lavado. El material insoluble puede retirarse por diversas técnicas tales como filtración, ultra-filtración, centrifugación o decantación. Un aparato adecuado para desechar una solución residual, tal como el líquido de lavado de la presente invención se describe en el documento EP-A 747 773. El aparato puede conectarse al tanque de una unidad de prelavado para regenerar el líquido de lavado usado por circulación del líquido de lavado sobre un filtro o una membrana de filtro. El líquido de lavado puede hacerse circular sobre el filtro o la membrana de filtro continuamente, periódicamente o durante el tiempo de lavado, o en la circulación se regula mediante la medida de la turbidez o transparencia (es decir, la transmisión óptica) del líquido de lavado con lo que la circulación empieza cuando la turbidez supera un valor superior y se detiene cuando se alcanza un valor inferior. El valor de turbidez superior e inferior puede elegirse en relación con el grado de purificación deseado, generalmente la transmisión óptica del líquido de lavado no es menor del 50% de su valor al comienzo, preferiblemente no menor del 80%, más preferiblemente no menor del 95%.

Al menos parte de la capa superior puede retirarse en la etapa de lavado, preferiblemente más del 50% de la capa superior se retira, más preferiblemente más del 80%, aún más preferiblemente más del 95%. La capa fotopolimerizable no se extrae o solubiliza sustancialmente en la etapa de lavado, con lo que el líquido de lavado usado en la etapa de lavado no contiene componentes de la capa fotopolimerizable en una concentración menor del 2% en peso, más preferiblemente menor del 1% en peso de estos ingredientes de la capa fotopolimerizable, aún más preferiblemente menor del 0,5% en peso. Los componentes de la capa fotopolimerizable que se omiten preferiblemente tanto como sea posible en el líquido de lavado son monómero polimerizable, monómero multifuncional, iniciador, inhibidor y/o sensibilizador.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la unidad de precalentamiento, la unidad de prelavado y la unidad de engomado están acopladas en este orden entre sí mediante el medio de transporte mecánico de plancha o están integradas en un único aparato (como se demuestra esquemáticamente en la Figura 2).

55 *Procesado de la goma*

Después de la etapa de calentamiento en la unidad de precalentamiento o, cuando una etapa de lavado está presente, el precursor se revela en una estación de engomado aplicando una solución de goma al recubrimiento del precursor, retirando de esta manera las áreas no expuestas de la capa fotopolimerizable del soporte y engomando la plancha en una sola etapa. La estación de engomado comprende al menos una unidad de engomado en la que la goma se aplica al precursor mediante una técnica de pulverización, inyección a chorro, inmersión o recubrimiento o frotándola con un trapo impregnado o vertiéndola a mano o con un aparato automático.

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

ES 2 347 442 T3

el proceso de pulverización y/o después del proceso de pulverización. Los ejemplos típicos de boquillas de chorro que pueden usarse en la técnica de inyección a chorro, son boquillas de chorro de tinta y boquillas de chorro de válvula.

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

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

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

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

En una realización preferida de la presente invención, la estación de engomado comprende una primera y una
40 segunda unidades de engomado, con lo que el precursor se revela en primer lugar en la primera unidad de engomado y posteriormente se revela en la segunda unidad de engomado (como se demuestra esquemáticamente en la Figura 3). El precursor puede revelarse en primer lugar en la primera unidad de engomado con una solución de goma que se ha usado en la segunda unidad de engomado, y posteriormente, revelarse en la segunda unidad de engomado con la solución de goma de partida preferiblemente mediante una técnica de pulverización o de inyección a chorro. De
45 una manera alternativa, la primera y segunda unidades de engomado preferiblemente tienen la configuración de un sistema en cascada, con lo que la solución de goma usada para revelar el precursor en la primera y segunda unidades de engomado están presentes respectivamente en un primer y un segundo tanque, y en la que la solución de goma del segundo tanque rebosa al primer tanque cuando se añade la solución de rellenado en la segunda unidad de engomado. Opcionalmente, también puede añadirse una solución de rellenado a la primera unidad de engomado y esta solución
50 de rellenado puede ser igual que la añadida a la segunda unidad de engomado o puede ser otra solución de rellenado, por ejemplo, puede añadirse una solución de goma diluida, una solución de un tensioactivo no iónico o agua como relleno a la primera unidad de engomado.

En otra realización de la presente invención, la estación de engomado comprende una primera, una segunda y una
55 tercera unidades de engomado con lo que el precursor se revela en primer lugar en la primera unidad de engomado, posteriormente en la segunda unidad de engomado y finalmente en la tercera unidad de engomado. El precursor puede revelarse en primer lugar en la primera unidad de engomado con una solución de goma que se ha usado en la segunda unidad de engomado, revelarse posteriormente en la segunda unidad de engomado con la solución de goma que se ha usado en la tercera unidad de engomado y finalmente revelarse en la tercera unidad de engomado con la
60 solución de goma de partida, preferiblemente mediante una técnica de pulverización o de inyección a chorro. En una manera alternativa, la primera, segunda y tercera unidades de engomado preferiblemente tienen la configuración de un sistema en cascada, con lo que la solución de goma usada para revelar el precursor en una primer, segunda y tercera unidades de engomado están presentes respectivamente en un primer, un segundo y un tercer tanque y con lo que la solución de goma del tercer tanque rebosa al segundo tanque cuando la solución de rellenado se añade en la tercera
65 unidad de engomado y con lo que la solución de goma del segundo tanque rebosa al primer tanque. Opcionalmente, también puede añadirse una solución de rellenado a la segunda y/o la primera unidad o unidades de engomado y esta solución de rellenado puede ser igual a la añadida a la tercera unidad de engomado o puede ser otra solución de rellenado distinta, por ejemplo, puede añadirse una solución de goma diluida, una solución de un tensioactivo no

iónico o agua como relleno a la segunda o primera unidades de engomado. En otra opción, pueden añadirse también dos soluciones de relleno diferentes a una unidad de engomado, por ejemplo, una solución de goma de partida y agua.

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

De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, la unidad de precalentamiento, la primera unidad de engomado y la segunda unidad de engomado se acoplan en este orden entre sí mediante el medio de transporte mecánico de plancha o están integradas en un solo aparato (como se demuestra esquemáticamente en la Figura 3).

La unidad de secado como se indica en las Figuras 1, 2 y 3 es opcional y puede omitirse también en el aparato.

30 *Secado*

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

De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, la unidad de precalentamiento, la unidad o unidades de prelavado cuando están presentes, la unidad o unidades de engomado y la unidad de secado se acoplan en este orden entre sí mediante el medio de transporte mecánico de plancha o están integradas en un solo aparato (como se demuestra esquemáticamente en las Figuras 1, 2 y 3).

45 *Cocido*

Después del procesado de la goma, cuando la plancha se seca, después del secado la plancha puede calentarse en una unidad de cocido. En una realización preferida de la presente invención, cuando la plancha se calienta en una unidad de cocido, el precursor se trata en la etapa de revelado con una solución de goma cocida y esta solución de goma se reabastece preferiblemente añadiendo una goma cocida de reabastecimiento. Dicha goma cocida de reabastecimiento es una solución que puede seleccionarse entre una goma cocida de partida, es decir, una solución que tiene la misma composición que la goma cocida usada al inicio del revelado, una goma cocida concentrada o una goma cocida diluida, es decir, una solución que tiene una concentración mayor o menor, respectivamente, de aditivos que la goma cocida de partida y agua.

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

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

ES 2 347 442 T3

De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, la unidad de precalentamiento, la unidad o unidades de prelavado, cuando están presentes, la unidad o unidades de engomado, la unidad de secado, cuando está presente, y la unidad de cocido se acoplan en este orden entre sí mediante el medio de transporte mecánico de plancha o están integradas en un solo aparato.

5

En otra realización de la presente invención, la etapa de secado y la etapa de calentamiento pueden combinarse en una sola etapa, con lo que la plancha, después de la etapa de revelado con goma, se seca y se calienta en una estación de secado-cocido integrada.

10

De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, la unidad de precalentamiento, la unidad o unidades de prelavado, cuando están presentes, la unidad o unidades de engomado y la unidad de secado-cocido se acoplan en este orden entre sí mediante el medio de transporte mecánico de plancha o están integradas en un solo aparato.

15

De acuerdo con otra realización preferida más de la presente invención, dicha unidad de precalentamiento está acoplada adicionalmente a dicho montador de planchas mediante el medio de transporte mecánico de plancha en el que el precursor está protegido de la luz ambiente o está integrado en un solo aparato.

Ejemplos

20

Preparación del soporte de aluminio S-1

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

35

El soporte obtenido de esta manera estaba caracterizado por una rugosidad superficial Ra de 0,37 μm , medida con el interferómetro NT1100, y tenía un peso anódico de 3,0 g/m².

Preparación de la capa fotosensible P-1

La composición de recubrimiento de la capa fotosensible P-1 se preparó mezclando los ingredientes que se especifican en la Tabla 2. La solución resultante se recubrió sobre un soporte. Después del recubrimiento, la plancha se secó durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación. La cantidad aplicada resultante es de 1,20 g/m².

TABLA 2

45

Composiciones de las soluciones de la capa fotosensible

50

COMPOSICIÓN / INGREDIENTES	P-1
Koma 30 (1) (g)	138,20
FST 426R (2) (g)	8,82
Mono Z1620 (3) (g)	93,13
Heliogene Blue D7490 (4) (g)	55,97

65

ES 2 347 442 T3

5	DISB (5) (g)	2,92
	HABI (6) (g)	4,42
10	MBT (7) (g)	0,20
	Hostanox 03 (8) (g)	0,34
15	Edaplan LA411 (9) (g)	0,68
	Dowanol PM (10) (g)	526,39
20	Butanona (g)	168,92
25		

(1) Koma 30 es un copolímero de vinil butiral, alcohol vinílico y acetato de vinilo, esterificado con ácido trimelítico, al 13,9% en peso, disponible en el mercado en Clariant

(2) FST 426R es una solución en 2-butanona que contiene un 88,2% en peso de un producto de reacción de 1 mol de 2,2,4-trimetilhexametildiisocianato y 2 moles de hidroxietilmetacrilato (viscosidad 3,30 mm²/s a 25°C)

(3) Mono Z1620 es una solución en 2-butanona que contiene un 30,1% en peso de un producto de reacción de 1 mol de hexametildiisocianato, 1 mol de 2-hidroxietilmetacrilato y 0,5 moles de 2-(2-hidroxietil)-piperidina (viscosidad 1,7 mm²/s a 25°C)

(4) Dispersión Heliogene Blue D7490 (9,9% en peso, viscosidad 7,0 mm²/s a 25°C), nombre comercial de BASF, como se define en el documento EP 1 072 956

(5) DISB es 1,4-di[3,5-dimetoxi, 4-isobutoxi-estiril] benceno

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

(7) MBT es 2-mercaptobenzotiazol

(8) Hostanox 03 es un antioxidante fenólico, disponible en el mercado en Clariant

(9) Edaplan LA411 es un tensioactivo (solución al 10% en peso en Dowanol PM® marca comercial de Dow Chemical Company) obtenido de Munzing Chemie

(10) Dowanol PM es monometiléter de propilenglicol, marca comercial de Dow Chemical Company.

ES 2 347 442 T3

Preparación de la capa de sobrerrecubrimiento OC-1

Encima de la capa fotosensible P-1 se recubrió una solución en agua con la composición que se define en la Tabla 3 y se secó a 110°C durante 2 minutos. El sobrerrecubrimiento protector formado de esta manera OC-1 tenía un espesor en seco de 1 g/m².

TABLA 3

Composición de la solución de sobrerrecubrimiento

COMPONENTE	OC-1
Alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis 88%, viscosidad 4 mPa.s en una solución del 4% en peso a 20°C) (g)	9,73
Alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis 88%, viscosidad 8 mPa.s en una solución del 4% en peso a 20°C) (g)	4,25
Alcohol polivinílico totalmente hidrolizado (grado de hidrólisis 98%, viscosidad 6 mPa.s en una solución del 4% en peso a 20°C) (g)	8,50
Acticide LA 206 (1) (g)	0,05
Lupasol P (2) (g)	0,23
Lutensol A8 (3) (g)	0,22
Agua (g)	977,03

(1) Acticide LA1206 es un biocida, disponible en el mercado en Thor

(2) Lupasol P es una solución del 50% en peso de una polietilenimina en agua, disponible en el mercado en BASF

(3) Lutensol A8 (al 90% en peso) es un agente tensioactivo, disponible en el mercado en BASF

Preparación de la plancha de impresión

El precursor se sometió a formación de imagen con una energía de 25 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ en un dispositivo montador de planchas violeta Advantage DL3850 (Direccionabilidad: 1270 dpi). Después de la exposición a modo de imagen el precursor de plancha se precalentó y se reveló en el aparato de la invención, como se muestra en la Figura 1. Las diferentes secciones del aparato de la invención se muestran en la Figura 1. En esta realización se usan tres secciones: sección de precalentamiento, unidad de engomado y una sección de secado. La velocidad de transporte de las planchas de impresión a través del aparato es de 1,2 m/min.

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

Después del precalentamiento, el precursor de plancha se revela en la unidad de engomado, cargada con la solución de Goma-1. La temperatura de la unidad de engomado es temperatura ambiente. La velocidad de rellenado de la

ES 2 347 442 T3

solución de goma-1 supone una cantidad de 30 ml/m².

La plancha obtenida presentaba una limpieza excelente y se obtuvieron buenas impresiones sin viraje al imprimir en una prensa Heidelberg GT046.

5

La Goma-1 es una solución preparada de la siguiente manera:

A 750 g de agua desmineralizada

10

se le añadieron 100 ml de Dowfax 3B2 (disponible en el mercado en Dow Chemical)

31,25 g de sal disódica del ácido 1,3-benceno disulfónico (disponible en Riedel de Haan)

15

31,25 ml de Versa TL77 (un ácido poliestireno sulfónico disponible en Alco Chemical)

10,4 g de citrato trisódico dihidrato,

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

20

2,08 g de Polyox WSRN-750 (disponible en Union Carbide), con agitación, y se añadió adicionalmente agua desmineralizada hasta 1000 g.

El pH es entre 7,2 y 7,8.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de:

5 a) proporcionar un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende:

(i) un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto de una capa hidrófila,

10 (ii) un recubrimiento sobre dicho soporte, que comprende una capa fotopolimerizable y, opcionalmente, una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte,

en el que dicha capa fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable, un iniciador de polimerización y un aglutinante,

15 b) exponer a modo de imagen dicho recubrimiento en un montador de planchas,

c) calentar el precursor en una unidad de precalentamiento,

20 d) tratar el precursor en una estación de engomado, que comprende al menos una primera unidad de engomado, aplicando una solución de goma al recubrimiento del precursor, retirando así las áreas no expuestas de la capa fotopolimerizable del soporte, y

25 en el que las etapas (c) y (d) se realizan fuera de la prensa en dicha unidad de precalentamiento y dicha primera unidad de engomado, y

en el que dicha unidad de precalentamiento y dicha primera unidad de engomado se acoplan entre sí mediante el medio de transporte mecánico de plancha o están integradas en un solo aparato.

30 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha estación de engomado comprende una primera y al menos una segunda unidad de engomado, en el que el precursor se trata en primer lugar en dicha primera unidad de engomado y, posteriormente, en dicha segunda unidad de engomado y en el que las etapas (c) y (d) se realizan fuera de la prensa, consecutivamente, en dicha unidad de precalentamiento, dicha primera unidad de engomado y dicha segunda unidad de engomado, y

35 en el que dicha unidad de precalentamiento, dicha primera unidad de engomado y dicha segunda unidad de engomado se acoplan entre sí, en este orden, mediante el medio de transporte mecánico de plancha o están integradas en un solo aparato.

40 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha estación de engomado comprende una primera, una segunda y al menos una tercera unidades de engomado, en el que el precursor se trata en primer lugar en dicha primera unidad de engomado, posteriormente en dicha segunda unidad de engomado y después en dicha tercera unidad de engomado, en el que las etapas (c) y (d) se realizan fuera de la prensa, consecutivamente, en dicha unidad de precalentamiento, dicha primera unidad de engomado, dicha segunda unidad de engomado y dicha tercera unidad de engomado, y en el que dicha unidad de precalentamiento, dicha primera unidad de engomado, dicha segunda unidad de engomado y dicha tercera unidad de engomado se acoplan entre sí, en este orden, mediante el medio de transporte mecánico de plancha o están integradas en un solo aparato.

50 4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho método comprende, después de la etapa (d), una etapa adicional (e) de secado de la plancha en una unidad de secado, y con lo que las etapas (c), (d) y (e) se realizan fuera de la prensa, consecutivamente, en dicha unidad de precalentamiento, dicha primera unidad de engomado, dicha otra u otras unidades de engomado, cuando están presentes, y dicha unidad de secado, y

55 con lo que dicha unidad de precalentamiento, dicha primera unidad de engomado, dicha otra u otras unidades de engomado, cuando están presentes, y dicha unidad de secado se acoplan entre sí, en este orden, mediante el medio de transporte mecánico de plancha o están integradas en un solo aparato.

60 5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho método comprende, después de la etapa (e), una etapa adicional (h) de calentamiento de la plancha en una unidad de cocido, y con lo que las etapas (c), (d), (e) y (h) se realizan fuera de la prensa, consecutivamente, en dicha unidad de precalentamiento, dicha primera unidad de engomado, dichas otras unidades de engomado, cuando están presentes, dicha unidad de secado, y dicha unidad de cocido, y

65 con lo que dicha unidad de precalentamiento, dicha primera unidad de engomado, dichas otras unidades de engomado, cuando están presentes, dicha unidad de secado y dicha unidad de cocido se acoplan entre sí, en este orden, mediante el medio de transporte mecánico de plancha o están integradas en un solo aparato.

ES 2 347 442 T3

6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicha etapa (e) y dicha etapa (h) se reemplazan por una sola etapa (eh) de calentamiento de la plancha en una unidad de secado-cocido, secando de esta manera y cociendo la plancha, y con lo que las etapas (c), (d) y (eh) se realizan fuera de la prensa, consecutivamente, en dicha unidad de precalentamiento, dicha primera unidad de engomado, dichas otras unidades de engomado, cuando están presentes, y dicha unidad de secado-cocido, y

con lo que dicha unidad de precalentamiento, dicha primera unidad de engomado, dichas otras unidades de engomado, cuando están presentes, y dicha unidad de secado-cocido se acoplan entre sí, en este orden, mediante el medio de transporte mecánico de plancha o están integradas en un solo aparato.

7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho recubrimiento comprende adicionalmente una capa superior sobre dicha capa fotopolimerizable y en el que dicho método comprende adicionalmente, después de la etapa (c) y antes de la etapa (d), una etapa adicional (w) de lavado de la plancha en una estación de prelavado, que comprende al menos una unidad de prelavado, con lo que se aplica agua o una solución acuosa al precursor, retirando de esta manera al menos parte de la capa superior, y

con lo que dichas unidades usadas en la realización de dichas etapas se acoplan entre sí mediante el medio de transporte mecánico de plancha o están integradas en un solo aparato.

8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho recubrimiento no contiene una capa superior que actúa como capa de barrera para el oxígeno sobre dicha capa fotopolimerizable.

9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha capa fotopolimerizable comprende adicionalmente partículas poliméricas.

10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho montador de planchas se acopla adicionalmente a dicha unidad de precalentamiento mediante un medio de transporte mecánico de plancha, con lo que el precursor está protegido de la luz ambiente o integrado en un solo aparato.

Figura 1:

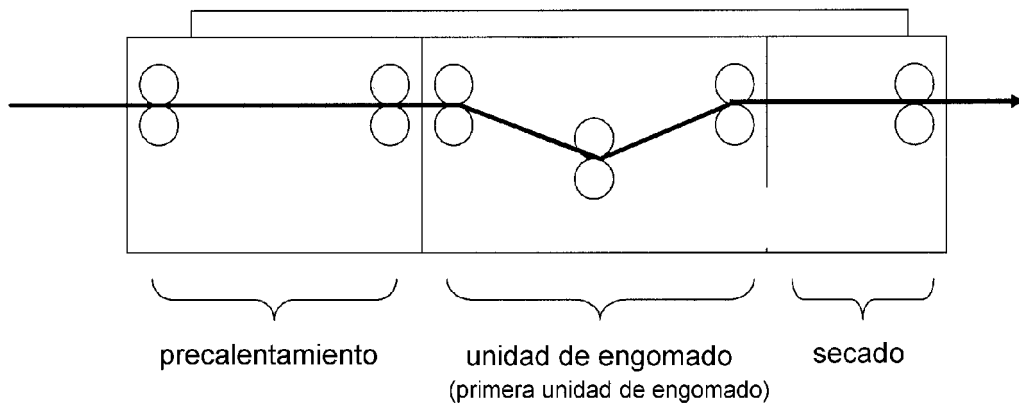


Figura 2:

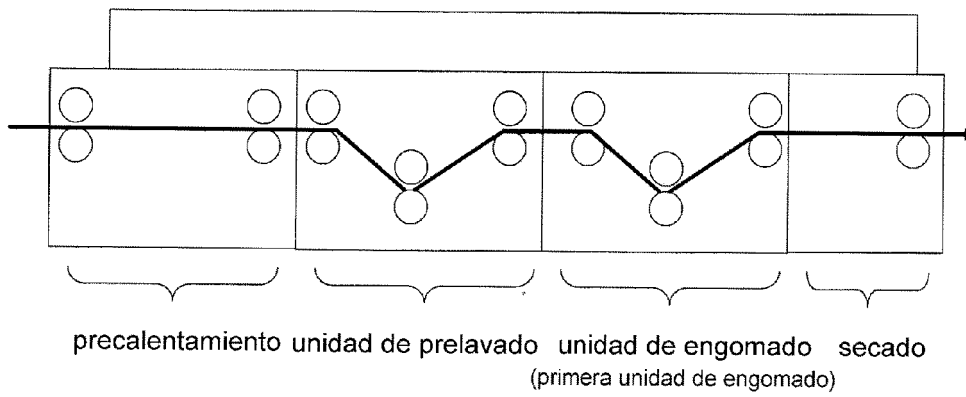


Figura 3:

