



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 330 147**

51 Int. Cl.:
B41C 1/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06819710 .2**
96 Fecha de presentación : **23.11.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1957273**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.08.2008**

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

30 Prioridad: **24.11.2005 EP 05077662**
19.12.2005 US 751556 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.12.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.12.2009

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

72 Inventor/es: **Andriessen, Hieronymus;**
Van Aert, Hubertus;
Williamson, Alexander y
Van Damme, Marc

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 330 147 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 hacer una plancha de impresión litográfica por el que un precursor de plancha de impresión incluyendo un polímero conmutable, se expone en forma de imagen y trata con una solución de goma, por lo que la plancha se revela y engoma en un solo paso.

10 Antecedentes de la invención

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

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

Las planchas digitales se pueden dividir aproximadamente en tres categorías: (i) planchas de plata, que trabajan según el mecanismo de transferencia por difusión de sal de plata; (ii) planchas fotopoliméricas que contienen una composición fotopolimerizable que endurece a la exposición a la luz y (iii) planchas térmicas cuyo mecanismo de formación de imágenes es disparado por calor o por conversión de luz a calor. Las planchas térmicas están sensibilizadas principalmente para láseres infrarrojos que emiten a 830 nm o 1064 nm. Se han usado crecientemente fuentes láser para exponer un precursor de plancha de impresión que está sensibilizado a una longitud de onda láser correspondiente. Se puede usar típicamente un diodo láser de infrarrojos que emite alrededor de 830 nm o un láser NdYAG que emite alrededor de 1060 nm.

En la plancha térmica el material se expone a calor o a luz infrarroja y el calor generado dispara un proceso (físico-) químico, tal como ablación, polimerización, insolubilización por entrecruzamiento de un polímero o por coagulación de partículas de un látex de polímero termoplástico, y solubilización por la destrucción de interacciones intermoleculares o incrementando la penetrabilidad de una capa barrera de desarrollo. La mayoría de las plantas térmicas forman una imagen por una diferencia de solubilidad inducida por calor en un revelador alcalino entre zonas expuestas y no expuestas del recubrimiento. Las planchas son procesadas generalmente en un revelador alcalino que tiene un pH > 10. Durante el procesado, la solubilidad diferencial da lugar a la extracción de las zonas sin imagen (sin impresión) del recubrimiento, revelando por ello el soporte hidrófilo, mientras que las zonas de imagen (impresión) del recubrimiento permanecen en el soporte. Actualmente, la mayor parte de las planchas litográficas comerciales requieren un proceso de engomado adicional después del desarrollo de las planchas expuestas y antes de ponerse en la prensa, con el fin de proteger la plancha contra la contaminación, por ejemplo por oxidación, huellas dactilares, grasas, aceite o polvo, o contra daño, por ejemplo por rayas durante el manejo de la plancha. Especialmente las zonas sin impresión definidas por el soporte hidrófilo revelado son muy sensibles a la contaminación o el daño y tienen que ser protegidas con una goma. Tal paso de procesado húmedo por un revelador alcalino y tal paso de engomado adicional no son convenientes para el usuario final, porque es un paso lento y requiere dos estaciones húmedas, una estación de procesado y una estación de engomado.

Se han descrito polímeros térmicamente conmutables para uso como material de formación de imágenes en planchas de impresión sin proceso donde se requiere procesado no húmedo para obtener la diferenciación litográfica entre las zonas de aceptación de tinta y las zonas de aceptación de fuente y donde no se necesita engomado para proteger las zonas sin impresión. Por “conmutable” se entiende que el polímero, a la exposición a calor, pasa de hidrófobo a más hidrófilo (u oleófilo) para una plancha que funciona en negativo o de hidrófilo a más hidrófobo (u oleófilo) para una plancha que funciona en positivo.

Se conocen en la técnica recubrimientos poliméricos que experimentan un cambio en las propiedades superficiales en respuesta a la exposición a la luz. WO92/09934 describe recubrimientos que resultan hidrófilos como resultado

ES 2 330 147 T3

de irradiación a luz UV/visible y que incluyen una fuente fotoquímica de ácido fuerte y un polímero sensible al ácido, derivado de un acetal éster cíclico de ácido (met)acrílico tal como tetrahidropirani(met)acrilato. No se describe ninguna dirección láser.

5 EP-A 652 483 describe una plancha de impresión litográfica que no requiere procesado de disolución y que incluye un sustrato que soporta un recubrimiento termosensible incluyendo un convertidor fototérmico, recubrimiento que es relativamente más hidrófilo bajo la acción de calor.

10 EP-A 980 754 describe un método para hacer una plancha de impresión litográfica por lo que el precursor, incluyendo un convertidor fototérmico y un polímero que tiene al menos ácido carboxílico o grupos carboxilato capaces de producir descarboxilación térmica, se expone por láser IR.

15 EP-A 1 084 861 describe un elemento de formación de imágenes positivas compuesto de una capa superficial termosensible de formación de imágenes que tiene un polímero sulfonato termosensible y un material de conversión fototérmica.

20 A la aplicación de energía térmica, los grupos sulfonato se descomponen haciendo más hidrófilas las zonas expuestas. El elemento expuesto de formación de imágenes se puede poner en contacto con una tinta de impresión litográfica y usar para imprimir sin procesado húmedo después de la formación de imágenes.

25 US 5.985.514 describe un elemento de formación de imágenes compuesto de una capa hidrófila de formación de imágenes, que tiene un polímero termosensible hidrófilo conteniendo grupos tiosulfato activables por calor, y opcionalmente, un material de conversión fototérmica. A la aplicación de energía térmica, el polímero es entrecruzado y se hace más hidrófobo. El elemento expuesto de formación de imágenes se puede poner en contacto con una tinta de impresión litográfica y una solución fuente y usar para imprimir con o sin procesado húmedo después de la formación de imágenes.

30 US 6.455.230 describe un método para hacer una plancha de impresión litográfica, por lo que un elemento de formación de imágenes se expone en forma de imagen a una alta energía láser. El elemento de formación de imágenes incluye, en un soporte litográfico hidrófilo, un recubrimiento termosensible incluyendo un compuesto de conversión de luz a calor y un compuesto que es más hidrófilo bajo la acción de calor.

35 EP 960 729 describe un elemento termosensible de formación de imágenes para proporcionar una plancha de impresión litográfica que no requiere procesado de disolución. El elemento de formación de imágenes incluye un soporte y como capa superior una capa de formación de imagen conmutable por calor incluyendo un compuesto de conversión de luz a calor, un ligante endurecido y un polímero conmutable por calor conteniendo unidades arildiazosulfonato. El uso de compuestos o polímeros, conteniendo grupos arildiazosulfonato, en planchas de impresión también se describe en EP 507 008, EP 339 393, EP-A 1 267 211 y EP 771 645. En EP-A 1 267 211, la capa de formación de imagen incluye un polímero que tiene unidades arildiazosulfonato y/o unidades ariltriacenilsulfonato y un compuesto capaz de generar un radical y/o un ácido a la exposición a luz UV. En EP 771 645, el elemento de formación de imágenes, incluyendo un polímero conteniendo unidades arildiazosulfonato, se expone en forma de imagen y procesa en prensa.

45 En las planchas de impresión de la técnica anterior, la diferenciación litográfica entre las zonas de aceptación de tinta y las zonas de aceptación de fuente se forma por una reacción química del polímero conmutable a la exposición en forma de imagen y sin un procesado de disolución. Este principio tiene la desventaja de que las propiedades hidrófilas de las zonas sin impresión son insuficientemente hidrófilas, por lo que tiene lugar viraje rápido en las zonas sin impresión. Por "viraje" se entiende la tendencia a la aceptación de tinta en zonas sin impresión durante la impresión.

50 Otro problema de las planchas de impresión en la técnica anterior incluyendo un polímero conmutable y sin un procesado de disolución, es la falta de una imagen visible entre exposición y procesado. Aunque es conocido añadir un colorante al recubrimiento, con el fin de obtener una imagen visible después de la extracción de las zonas sin impresión del recubrimiento por el procesado, esto no permite distinguir una plancha expuesta de una plancha no expuesta inmediatamente después de la exposición en forma de imagen, permitiendo sólo inspeccionar la calidad de la imagen después de la exposición, porque la imagen visible solamente se revela después del procesado en prensa o durante la impresión en la prensa. Además, las planchas procesables en prensa normalmente no contienen un colorante porque la extracción en prensa de las zonas sin impresión del recubrimiento puede producir contaminación de la solución fuente y/o la tinta y puede tomar un número inaceptable de copias impresas antes de que haya desaparecido la contaminación producida por dicho colorante. Otro problema asociado con el procesado en prensa con fuente y tinta es una limpieza insuficiente de las zonas sin impresión.

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

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

En WO 2005/111 727 se describe un método para hacer una plancha de impresión litográfica donde un precursor expuesto en forma de imagen, incluyendo un recubrimiento fotopolimerizable, se revela con una solución de goma.

Resumen de la invención

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para hacer una plancha de impresión litográfica por medio de un precursor de plancha, incluyendo un polímero conmutable, que el usuario percibe como un método que no requiere un paso de procesado y donde las zonas sin impresión son suficientemente hidrófilas, por lo que no tiene lugar viraje en las zonas sin impresión. Este objeto se logra con el método definido en la reivindicación 1, que tiene la
10 característica específica de que el precursor, que incluye un polímero conmutable, se expone en forma de imagen y es tratado con una solución de goma, por lo que la plancha se revela y engoma en un solo paso.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para hacer una plancha de impresión litográfica por medio de un precursor de plancha incluyendo un polímero conmutable, que el usuario percibe como un método
15 que no requiere un paso de procesado y donde se obtiene una imagen visible antes de montar la plancha en la prensa. Este objeto se logra añadiendo un colorante al recubrimiento de la plancha. Dado que las zonas sin impresión del recubrimiento se quitan con la solución de goma, no hay riesgo de contaminación de la solución fuente o tinta durante el inicio del trabajo de impresión.

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

Descripción detallada de la invención

En la presente invención, el precursor de plancha de imprimir se expone en forma de imagen. Por exposición en
25 forma de imagen se entiende que el precursor, incluyendo el polímero conmutable, es irradiado en forma de imagen por luz UV, luz violeta, luz visible o luz infrarroja, o es calentado en forma de imagen por un cabezal térmico o por irradiación con luz, por lo que hay preferiblemente un convertidor de luz a calor en el recubrimiento para generar calor absorbiendo luz irradiada. En una realización preferida, el precursor se expone en forma de imagen por luz IR, por lo que hay un agente de absorción de IR en el recubrimiento. Dicho agente de absorción de IR es más preferiblemente
30 un tinte IR o pigmento IR, muy preferiblemente un tinte IR.

En una realización preferida de la presente invención, esta exposición en forma de imagen se lleva a cabo fuera de prensa por medio de un dispositivo de exposición térmica de planchas, es decir un aparato de exposición láser adecuado para exponer en forma de imagen un precursor. El láser emite preferiblemente luz IR que tiene una longitud
35 de onda de entre 750 y 1500 nm.

El precursor usado en el método de la presente invención incluye un polímero conmutable en la capa de formación de imagen, y opcionalmente un compuesto capaz de convertir la luz irradiada a calor.

40 El polímero conmutable se define como un polímero que es capaz de cambiar su polaridad hidrófila/hidrófoba por una reacción química al exponer, por ejemplo, un polímero hidrófobo que es capaz de ser hidrófilo a la exposición o un polímero hidrófilo que es capaz de ser hidrófobo a la exposición.

En el paso de procesado de goma, el precursor de plancha es tratado, es decir revelado y engomado, por ejemplo
45 en una estación de engomado que incluye al menos una unidad de engomado, preferiblemente dos unidades de engomado. En la(s) unidad(es) de engomado, se aplica una solución de goma al recubrimiento del precursor por lo que el recubrimiento en zonas sin impresión se quita del soporte revelando la superficie hidrófila del soporte. El revelado con una solución de goma tiene el beneficio adicional de que, debido a la goma que queda en la plancha, especialmente en las zonas sin impresión donde el recubrimiento se ha quitado del soporte, no se necesita un paso de engomado
50 adicional para proteger la superficie del soporte en estas zonas. Como resultado, el precursor es procesado y engomado en un solo paso y la imagen litográfica obtenida en la plancha no quedará afectada por luz diurna ambiente o por contaminación.

55 El soporte es preferiblemente aluminio, más preferiblemente aluminio granular y anodizado. La superficie hidrófila es preferiblemente la capa anodizada en el aluminio.

La solución de goma

Una solución de goma es típicamente un líquido acuoso que incluye uno o más compuestos protectores de su-
60 perficie que son capaces de proteger la imagen litográfica de una plancha de impresión contra contaminación, por ejemplo por oxidación, huellas dactilares, grasas, aceites o polvo, o daño, por ejemplo por rayas durante el manejo de la plancha. Ejemplos adecuados de tales compuestos son polímeros o surfactantes pelculígenos hidrófilos. La capa que permanece en la plancha después del tratamiento con la solución de goma incluye preferiblemente entre 0,005 y 20 g/m² del compuesto protector de superficie, más preferiblemente entre 0,010 y 10 g/m², muy preferiblemente entre
65 0,020 y 5 g/m².

En la presente descripción, todas las concentraciones de compuestos presentes en la solución de goma se expresan como porcentaje en peso (% p o % p/p) con relación a la solución de goma lista para ser usada, a no ser que se indique

ES 2 330 147 T3

lo contrario. Una solución de goma puede ser suministrada típicamente como una solución concentrada que el usuario final diluye con agua a una solución de goma lista para usar, según las instrucciones del proveedor. Generalmente se diluye 1 parte de la goma en 1 a 10 partes de agua.

5 Los polímeros preferidos para uso como compuesto protector en la solución de goma son goma arábica, pullulan, derivados de celulosa tal 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 altamente preferidos son homo- o copolímeros de
10 monómeros conteniendo grupos carboxílico, sulfónico o fosfónico o sus sales, por ejemplo ácido (met)acrílico, acetato de vinilo, ácido estiren sulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico o ácido acrilamidopropano sulfónico.

Los ejemplos de surfactantes para uso como agente protector de superficie incluyen surfactantes aniónicos o iniónicos. La solución de goma también puede incluir uno o más de los polímeros hidrófilos anteriores como agente protector
15 de superficie y, además, uno o más surfactantes para mejorar las propiedades superficiales de la capa recubierta. La tensión superficial de la solución de goma es preferiblemente de 20 a 50 mN/m.

La solución de goma incluye preferiblemente un surfactante aniónico, más preferiblemente un surfactante aniónico donde el grupo aniónico es un grupo de ácido sulfónico.
20

Los ejemplos del surfactante aniónico incluyen alifatos, abietatos, hidroxialcanosulfonatos, alcanosulfonatos, dialquilsulfosuccinatos, alquilbencenosulfonatos de cadena recta, alquilbencenosulfonatos ramificados, alquilnaftaleno-
25 sulfonatos, alquilfenoxipolioxietilpropilsulfonatos, sales de polioxietileno alquilsulfofenil éteres, sodio N-metil-N-oleiltauratos, monoamida disodio N-alquilsulfosuccinatos, sulfonatos de petróleo, aceite de castor sulfatado, aceite de sebo sulfatado, sales de ésteres sulfúricos de alquilésteres alifáticos, sales de ésteres alquilsulfúricos, ésteres sulfúricos de polioxietilenalquiléteres, sales de ésteres sulfúricos de monoglicéridos alifáticos, sales de ésteres sulfúricos de polioxietilenalquiléteres, sales de ésteres sulfúricos de polioxietilenastrilfeniléteres, sales de ésteres alquilsulfúricos, sales de ésteres fosfóricos de polioxietilenalquiléteres, sales de ésteres fosfóricos de polioxietilenalquifeniléteres, compuestos parcialmente saponificados de copolímeros de anhídrido estirenmaleico, compuestos parcialmente sapo-
30 nificados de copolímeros de olefina- anhídrido maleico, y condensados de naftalensulfonatoformalina. Especialmente preferidos entre estos surfactantes aniónicos son los dialquilsulfosuccinatos, sales de ésteres alquilsulfúricos y alquilnaftalenosulfonatos.

Los ejemplos específicos de surfactantes aniónicos adecuados incluyen dodecilfenoxibenceno disulfonato de sodio,
35 la sal sódica de naftalenosulfonato alquilado, disodio metilen-dinaftalendisulfonato, sodio dodecil-bencenosulfonato, óxido de alquildifenilo sulfonato, perfluoroalquilsulfonato de amonio o potasio y dioctil-sulfosuccinato de sodio.

Los ejemplos adecuados de los surfactantes iniónicos incluyen polioxietileno alquil éteres, polioxietileno alquil aril éteres donde el grupo arilo puede ser un grupo fenilo, un grupo naftilo o un grupo heterocíclico aromático, polioxietileno poliestiril fenil éteres, polioxietileno polioxipropileno alquil éteres, polímeros bloque de polioxietileno polioxipropileno, ésteres parciales de ácidos glicerinalifáticos, ésteres parciales de ácido sorbitanalifático, ésteres parciales de ácido pentaitritolalifático, ésteres propilenglicolmonoalifáticos, ésteres parciales de ácidos sacarosalifáticos, ésteres parciales de ácido polioxietilensorbitanalifático, ésteres parciales de ácidos polioxietilensorbitolalifáticos, ésteres polietilenglicolalifáticos, ésteres parciales de ácidos poli-glicerinalifáticos, aceites de castor polioxietilenados, ésteres parciales de
45 ácidos polioxietilenglicerinalifáticos, dietanolamidas alifáticas, N,N-bis-2-hidroxialquilaminas, polioxietileno alquilaminas, ésteres trietanolaminalifáticos, y óxidos de trialquilamina. Especialmente preferidos entre estos surfactantes iniónicos son polioxietileno alquilfenil éteres, polioxietileno alquilnaftil éteres y polímeros bloque polioxietileno-polioxipropileno. Además, se puede usar igualmente surfactantes aniónicos e iniónicos fluorínicos y silicónicos.

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

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

65 La solución de goma incluye además preferiblemente una sal inorgánica. Los ejemplos de la sal inorgánica incluyen nitrato de magnesio, fosfato sódico monobásico, fosfato sódico dibásico, sulfato de níquel, hexametafosfato de sodio y tripolifosfato de sodio. Un dihidrogeno fosfato de metales alcalinos, tal como KH_2PO_4 o NaH_2PO_4 , es muy preferido. Se puede usar otras sales inorgánicas como agentes inhibidores de corrosión, por ejemplo sulfato de magnesio o nitrato

ES 2 330 147 T3

de zinc. El ácido mineral, ácido orgánico o sal inorgánica puede ser usado por separado o en combinación con uno o más de los mismos.

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

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

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

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

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

Además de los componentes anteriores, un agente de receptividad de tinta puede estar presente en la solución de goma, si se desea. Los ejemplos de tal agente de receptividad de tinta incluyen aceite de trementina, xileno, tolueno, heptano bajo, nafta solvente, queroseno, esencia mineral, hidrocarburos tal como fracción de petróleo que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 120°C a aproximadamente 250°C, diéster ftalato (por ejemplo, bidutilftalato, diheptilftalato, di-n-octilftalato, di(2-etilhexil) ftalato, dinonilftalato, didecilftalato, dilaurilftalato, butilbencilftalato), ésteres dibásicos alifáticos (por ejemplo, adipato de dioctilo, butilglicol adipato, azelato de dioctilo, sebacato de dibutilo, di(2-etilhexil) sebacato dioctil sebacato), triglicéridos epoxidados (por ejemplo, aceite de soja epoxi), éster fosfatos (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, fosfato de triscloroetilo) y plastificantes que tienen un punto de solidificación de 15°C o menos y un punto de ebullición de 300°C o más a una presión atmosférica tal como ésteres de benzoatos (por ejemplo, benzoato de bencilo). Los ejemplos de otros disolventes que pueden ser usados en combinación con estos disolventes incluyen cetonas (por ejemplo, ciclohexanona), hidrocarburos halogenados (por ejemplo, dicloruro de etileno), etilen glicol éteres (por ejemplo, etilen glicol monometil éter, etilen glicol monofenil éter, etilen glicol monobutil éter), ácidos alifáticos (por ejemplo, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecílico, ácido láurico, ácido tridecílico, ácido mirístico, ácido pentadecílico, ácido palmítico, ácido heptadecílico, ácido estearico, ácido nonadecánico, ácido aráquico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido heptacosanoico, ácido montánico, ácido melísico, ácido lacérico, ácido isovalérico) y ácidos alifáticos insaturados (por ejemplo, ácido acrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido undecílico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido cetoleico, ácido erúxico, ácido butecídico, ácido sórbico, ácido linoleico, ácido linólico, ácido araquidónico, ácido propiólico, ácido estearólico, ácido clupanodónico, ácido tartrico, ácido licánico). Preferiblemente, es un ácido alifático que es líquido a una temperatura de 50°C, más preferiblemente tiene de 5 a 25 átomos de carbono, muy preferiblemente tiene de 8 a 21 átomos de carbono. El agente de receptividad de tinta puede ser usado por separado o en combinación con uno o más de los mismos. El agente de receptividad de tinta se usa preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,05 a 5% en peso. El agente de receptividad de tinta anterior puede estar presente como una emulsión de aceite en agua o puede ser solubilizado con la ayuda de un agente solubilizante.

ES 2 330 147 T3

La viscosidad de la solución de goma se puede ajustar a un valor preferiblemente del orden de 1,0 y 5 mPa.s, más preferiblemente entre 1,7 y 5 mPa.s, muy preferiblemente entre 2,0 y 4,5 mPa.s, añadiendo compuestos de incremento de la viscosidad, tal como poli(óxido de etileno) o alcohol polivinílico, por ejemplo que tiene un peso molecular entre 10^4 y 10^7 . Tales compuestos pueden estar presentes en una concentración de 0,01 a 10 g/l.

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

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

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

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

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

El componente (c) incluye en particular: ácidos bencensulfónicos, ácidos bencenpolicarboxílicos que tienen de 3 a 6 grupos carboxilo, ácidos alcano difosfónicos que tienen de 1 a 3 átomos de carbono en el grupo alcano, grupo carboxilo conteniendo ácidos alcano difosfónicos que tienen de 5 a 9 átomos de carbono en el grupo alcano, y/o una de las sales solubles en agua de estos ácidos (preferiblemente sales de metal alcalino o sales de amonio). Los ejemplos específicos del componente (c) incluyen ácido benceno-1,3-disulfónico, ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico (ácido trimelítico), ácido benceno 1,2,4,5-tetracarboxílico (ácido piromelítico), ácido benceno hexacarboxílico (ácido melítico), ácido metano difosfónico (difosfano metano), ácido 4,4-difosfano-heptano-1,7-dioico (ácido 3,3-difosfano-pimeico), y las sales de sodio de estos ácidos. En otras realizaciones la solución de goma de cocción a usar puede contener adicionalmente ácidos hidroxi-policarboxílicos, tales como ácido cítrico y/o sus sales, alcanodiolos hidrosolubles que tienen al menos 4 átomos de carbono, tal como hexanodiol-(1,6) y surfactantes (preferiblemente surfactantes aniónicos o iniónicos) tal como alquil aril sulfonatos, alquil fenol éter sulfonatos y un surfactante natural (por ejemplo Saponina). Los ejemplos específicos de soluciones de goma de cocción adecuadas, sus ingredientes y concentraciones, se pueden ver, por ejemplo, en EP-A 222 297, EP-A 1 025 992, DE-A 2 626 473 y US 4.786.581.

El soporte

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

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

Un sustrato de aluminio preferido, caracterizado por un aspereza de línea central media aritmética Ra inferior a 0,45 μm , se describe en EP 1 356 926.

ES 2 330 147 T3

El soporte de aluminio anodizado puede estar sujeto al denominado tratamiento post-anódico para mejorar las propiedades hidrófilas de su superficie. Por ejemplo, el soporte de aluminio se puede silicar tratando su superficie con una solución de silicato de sodio a temperatura elevada, por ejemplo 95°C. Alternativamente, se puede aplicar un tratamiento de fosfato que implica tratar la superficie de óxido de aluminio con una solución fosfato que también puede contener un fluoruro inorgánico. Además, la superficie de óxido de aluminio se puede lavar con un ácido cítrico o solución de citrato. Este tratamiento se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o se puede llevar a cabo a una temperatura ligeramente elevada de aproximadamente 30 a 50°C. Otro tratamiento interesante implica lavar la superficie de óxido de aluminio con una solución de bicarbonato. Además, la superficie de óxido de aluminio se puede tratar con ácido polivinilfosfónico, ácido polivinilmetilfosfónico, ésteres de ácido fosfórico de alcohol polivinílico, ácido polivinilsulfónico, ácido polivinilbencenosulfónico, ésteres de ácido sulfúrico de alcohol polivinílico, y acetales de alcoholes polivinílicos formados por reacción con un aldehído alifático sulfonado.

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

Otro tratamiento es el denominado sellado de los microporos descrito en WO-2005/111717.

La optimización del diámetro de poro y su distribución de la superficie de aluminio granular y anodizado descritas en EP 1 142 707 y US 6.692.890 puede mejorar la duración en prensa de la plancha de imprimir y puede mejorar la resolución de la plancha de imprimir. La prevención de poros grandes y profundos como se describe en US 6.912.956 también puede mejorar el comportamiento de viraje de la plancha de imprimir.

En EP 1 826 021 se describe un método caracterizante de la superficie de un aluminio granular y anodizado. El parámetro "profundidad de hoyo media", calculada según este método caracterizante, se correlaciona con el número y la profundidad de los hoyos presentes en la superficie de aluminio. La profundidad de hoyo media de la superficie de aluminio es preferiblemente menos de 2,0 μm , más preferiblemente menos de 1,8 μm , muy preferiblemente menos de 1,5 μm . La desviación estándar de la "profundidad de hoyo media" es preferiblemente menos de 0,70, más preferiblemente menos de 0,50, muy preferiblemente menos de 0,35.

El soporte de aluminio granular y anodizado puede ser un material en forma de lámina, tal como una placa, o puede ser un elemento cilíndrico, tal como un manguito, que se pueda deslizar alrededor de un cilindro de impresión de una prensa de imprimir.

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

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

El recubrimiento

El recubrimiento en el soporte incluye al menos una capa incluyendo un polímero conmutable, dicha capa también se denomina a continuación "capa de formación de imagen". Dicho recubrimiento puede incluir además un compuesto de conversión de luz a calor, preferiblemente un compuesto de absorción IR, más preferiblemente un tinte IR o un pigmento IR. Dicho recubrimiento puede incluir además una capa intermedia entre la capa de formación de imagen y el soporte. Dicho recubrimiento también puede incluir además una capa superior en dicha capa de formación de imagen.

El grosor del recubrimiento es preferiblemente del rango de entre 0,2 y 10 g/m^2 , más preferiblemente entre 0,5 y 5 g/m^2 , muy preferiblemente entre 0,8 y 3 g/m^2 .

El polímero conmutable

Según la presente invención, la capa de formación de imagen incluye un polímero conmutable. El polímero conmutable se define como un polímero que es capaz de cambiar su polaridad hidrófila/hidrófoba por una reacción química a la exposición.

Según una realización preferida de la presente invención, el polímero conmutable tiene un grupo hidrófilo pendiente que es capaz de ser cambiado a un grupo hidrófobo por una reacción química a la exposición. En esta realización, el precursor incluyendo este tipo de polímero conmutable se desarrolla, después de la exposición en forma de imagen y opcionalmente calentamiento a una temperatura en el rango de 70°C a 150°C durante un período de 15 a 300 segundos,

ES 2 330 147 T3

por una solución de goma como se ha descrito anteriormente, que tiene un pH preferiblemente del orden de entre 3 y 9, más preferiblemente entre 4 y 8, muy preferiblemente entre 4 y 7.

5 Según una realización más preferida de la presente invención, el polímero conmutable tiene un grupo hidrófobo pendiente que es capaz de ser cambiado a un grupo hidrófilo por una reacción química a la exposición.

Según otra realización preferida de la presente invención, la reacción química en estos grupos pendientes es inducida directamente por exposición a la luz o calentamiento. En otra realización preferida, también se añade un ácido al recubrimiento y el ácido es capaz de catalizar la reacción química en estos grupos pendientes dando lugar a un cambio de polaridad hidrófila/hidrófoba.

Según otra realización preferida de la presente invención, la reacción química en estos grupos pendientes es inducida indirectamente por exposición a la luz o calentamiento, por lo que otro compuesto, presente en el recubrimiento, experimenta una reacción química bajo la influencia de luz o calor, induciendo también por ello una reacción química en el grupo pendiente que da lugar a un cambio de polaridad hidrófila/hidrófoba. En otra realización preferida, un ácido se forma por una reacción química de este otro compuesto bajo la influencia de luz o calor y el ácido formado cataliza una reacción química en el grupo pendiente dando lugar a un cambio de polaridad hidrófila/hidrófoba. Tales compuestos que pueden formar un ácido bajo la influencia de luz o calor son conocidos como un ácido Brönsted latente.

El término "ácido Brönsted latente" se refiere a un precursor que forma un ácido Brönsted por descomposición. Ejemplos típicos de ácidos Brönsted son ácidos sulfónicos por ejemplo ácido trifluorometano sulfónico y ácido hexafluorofosfónico.

25 Los ácidos Brönsted latentes iónicos son adecuados para uso en esta invención. Los ejemplos de estos incluyen sales de onio, en particular sales de iodonio, sulfonio, fosfonio, selenonio, diazonio y arsonio. Los ácidos Brönsted latentes iónicos útiles incluyen los representados por la fórmula:



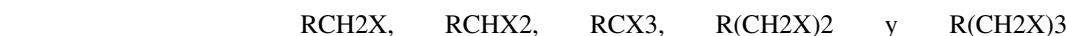
30 Cuando X es yodo, R3 y R4 son pares de iones de electrones y R1 y R2 son cada uno independientemente grupos arilo o arilo sustituidos. Cuando X es S o Se, R4 es un par de iones de electrones y R1, R2 y R3 cada uno independientemente pueden ser un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alifático o un grupo alifático sustituido. Cuando X es P o As, R1, R2, R3 y R4 cada uno independientemente pueden ser un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alifático o un grupo alifático sustituido. W puede ser BF4, CF3SO3 SbF6, CCl3CO2, ClO4, AsF6, PF6, o cualquier ácido correspondiente cuyo pH sea inferior a tres. Cualquiera de las sales de onio descritas en la Patente de Estados Unidos 4.708.925 puede ser utilizada como el ácido Brönsted latente en esta invención.

40 Éstas incluyen sales iodonio, sulfonio, fosfonio, bromonio, cloronio, oxisulfoxonio, oxisulfonio, sulfoxonio, selenonio, telluronio y arsonio.

El uso de sales diazonio como ácidos Brönsted latentes es especialmente preferido en esta invención. Proporcionan sensibilidad equivalente a otros ácidos Brönsted latentes en la región infrarroja y sensibilidad más alta en la región ultravioleta.

Los ejemplos específicos de sales de onio especialmente útiles incluyen: difeniliodonio hexafluorofosfato, trifenil-sulfonio hexafluoroantimonato, fenilmetil-orto-cianobencilsulfonio trifluorometano sulfonato, y 2-metoxi-4-aminofenil diazonio hexafluorofosfato.

50 Los ácidos Brönsted latentes no iónicos también son adecuados para uso en esta invención. Los ejemplos de estos incluyen compuestos de la fórmula:



55 donde X es Cl, Br, F, o CF3SO3 y R es un grupo aromático o un grupo alifático.

Otros ácidos Brönsted latentes no iónicos adecuados son s-triazinas haloalquil sustituidas como las descritas en EP-A 672954, o-quinona diazidas, agentes generadores de fotoácidos que tienen un grupo protector de tipo o-nitrobencilo como describen en Polymer Sci., S. Hayase y colaboradores, 25, 573 (1987); los compuestos que se someten a una fotodescomposición para generar un ácido sulfónico, representado por iminosulfonatos como describen en Polymer Preprints Japan, M. Tunooka y colaboradores, 35 (8), por disulfon compuestos descritos en JP-Pi 61-166544, por α -sulfoniloxi cetonas, por α -hidroximetilbenzoína sulfonatos, por nitrobenzil sulfonatos, por α sulfonil acetofenonas y por sulfonil imidas, siendo conocida en la literatura la preparación de estos últimos compuestos; los compuestos que se someten a fotodescomposición para generar un ácido fosfónico, un ácido fosfórico parcialmente esterificado o ácido fosfórico, representado por nitrobenzilfosfatos o fosfonatos como describen en Tetrahedron Letters M. Rubinstein y colaboradores., 17, 1445 (1975), por benzoína fosfatos o fosfonatos, como describen en J. Org. Chem. M. Pirrung y

ES 2 330 147 T3

S. Shuey, 59, 3890 (1994), por pirenometilfosfatos o fosfonatos, por iminofosfatos o fosfonatos y por imidofosfatos o fosfonatos, siendo conocida en la literatura la preparación de estos últimos compuestos.

Además, se puede usar compuestos en los que los precursores ácidos fotosensibles anteriores se introducen en una cadena primaria o una cadena lateral de un polímero. Sus ejemplos incluyen los compuestos descritos, por ejemplo, en J.Am.Chem.Soc., por M.E. Woodhouse y colaboradores, 104, 5586 (1982); J.Imaging Sci., por S.P. Pappas y colaboradores, 30 (5), 218 (1986); etc.

Según otra realización preferida de la presente invención, el polímero conmutable es un polímero que tiene grupos pendientes capaces de cambiar su polaridad hidrófila/hidrófoba por una reacción química a la exposición a luz o calentamiento, por lo que dicha reacción química es catalizada por un ácido presente en el recubrimiento, o por lo que otro compuesto está presente en el recubrimiento que es capaz de formar *in situ* un ácido a la exposición y por lo que la reacción química en el grupo pendiente es catalizada por dicho ácido. Tales compuestos que pueden formar un ácido a la exposición son conocidos como un ácido Brønsted latente, como se ha descrito anteriormente.

En otra realización preferida, la capa de formación de imagen puede incluir además un compuesto o resina de entrecruzamiento además de un ácido Brønsted latente y el polímero conmutable que tiene grupos pendientes capaces de cambiar su polaridad hidrófila/hidrófoba donde una reacción química entre dichos grupos pendientes de dicho polímero conmutable y dicho compuesto o resina de entrecruzamiento es catalizada por dicho ácido, formado *in situ* a la exposición, y donde esta reacción da lugar a un entrecruzamiento de la capa de formación de imagen además de un cambio de polaridad hidrófila/hidrófoba. El polímero conmutable usado en esta realización es muy preferiblemente un polímero que tiene un grupo hidrófilo pendiente capaz de ser cambiado a un grupo hidrófobo por esta reacción química a la exposición. En esta realización, el precursor se expone en forma de imagen y la plancha expuesta en forma de imagen se calienta en un paso que se denomina una cocción post-exposición o PEB. El paso de calentamiento se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 70°C a 150°C durante un período de 15 a 300 segundos. Más preferiblemente, el calentamiento tiene lugar durante un período de 30 a 90 segundos a una temperatura en el rango de 80°C a 135°C. Después de terminar la PEB, la plancha es procesada con una solución de goma como se ha descrito anteriormente, que tiene un pH preferiblemente del orden de entre 3 y 9, más preferiblemente de entre 4 y 8, muy preferiblemente de entre 4 y 7.

Los ejemplos de grupos, que experimentan un cambio de polaridad de hidrófobo a hidrófilo, incluyen carboxilatos de t-alquilo, por ejemplo ésteres de t-butilo, como se describe en EP 249 139; carbonatos de t-alquilo, por ejemplo carbonatos de t-butilo, como se describe en Polymer Bulletin 17, 1-6 (1987); carboxilatos de bencilo, por ejemplo nitrobenzil o cianobencil ésteres como se describe en US 4.963.463; dimetilo bencil ésteres como se describe en Polym. Mater. Sci. Eng. 1989, 60.142; y alcoxilalquil ésteres como se describe en WO 92/09934 y EP-A 652 483.

Los alcoxilalquil ésteres descritos en WO 92/09934 y en EP-A 652 483 son los grupos preferidos. Los polímeros derivados de metacrilato de tetrahidropiraniolo descritos en EP-A 652 483 y US 6.455.230 son polímeros conmutables más preferidos. Los grupos éster acetal cíclicos son hidrófobos y generan un ácido carboxílico al calentamiento, y esta reacción se acelera en la presencia de un ácido como se describe en EP 652 483. Ejemplos de compuestos capaces de formar un ácido son los tintes IR que son capaces de generar un ácido en radiación, como se describe en EP-A 652 483.

Los ejemplos de otros grupos, que experimentan un cambio de polaridad de hidrófilo a hidrófobo, incluyen ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos, y fenoles o sus sales, como se describe en US 6.165.691. Otros ejemplos de polímeros conmutables son polímeros conteniendo ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido 3- o 4-vinil ftálico, ácido cis-1,2,3,6-tetrahidro ftálico o ácido cis-5-norbeno-endo-2-,3-dicarboxílico, como se describe en US 6.165.691.

Otros ejemplos de polímeros conmutables son polímeros que tienen un grupo arildiazosulfonato y/o grupo aril-triazenilsulfonato como se describe en EP 507 008, EP 339 393, EP-A 1 267 211, EP 960 729 y EP 771 645; los polímeros que tienen un ácido carboxílico o grupo carboxilato capaz de producir descarboxilación térmica como se describe en EP-A 980 754; polímeros que tienen un grupo sulfonato termoactivable o un grupo tiosulfato como se describe en EP-A 1 084 861 y US 5.985.514; y polímeros que tienen un grupo heterocíclico aromático N-alquilado o un grupo organoonio como se describe en EP 990 517; y los polímeros o sistemas como se describe en EP-A 1 046 496, EP-A 1 052 11, EP-A 1 057 622, EP-A 646 476, WO 98/29258 y WO 00/63026.

Ejemplos de un compuesto o resina de entrecruzamiento son unos agentes de entrecruzamiento amino. Un agente de entrecruzamiento amino según la invención es preferiblemente un compuesto obtenible por la condensación de un grupo amino conteniendo sustancia y formaldehído. Dicho agente de entrecruzamiento amino tiene grupos funcionales pareados unidos a los amino nitrógenos. Los tres grupos pareados más comunes se pueden representar como sigue



donde R es generalmente un grupo alquilo de peso molecular bajo tal como metil, etilo, butilo o isobutilo. Preferiblemente dicho agente de entrecruzamiento amino es un compuesto seleccionado del grupo que consta de resinas

ES 2 330 147 T3

de melamina-formaldehído, resinas de (tio)urea-formaldehído, resinas de guanamina-formaldehído, resinas de benzoguanamina-formaldehído y resinas de glicooluril-formaldehído. Algunos de dichos compuestos se pueden obtener comercialmente bajo las marcas comerciales registradas CYMEL o DYNOMIN de Dyno Cyanamid. Otro ejemplo de un compuesto o resina de entrecruzamiento son resinas de resol.

5 El compuesto o resina de entrecruzamiento está preferiblemente incorporado en la composición de recubrimiento en una cantidad de 0,5 a 20 por ciento en peso, más preferiblemente de 1 a 9 por ciento en peso, y muy preferiblemente de 2,0 a 5,0 por ciento en peso. El ácido Brønsted latente está preferiblemente incorporado en la composición de recubrimiento en una cantidad de 0,1 a 2 por ciento en peso, más preferiblemente de 0,25 a 0,9 por ciento en peso, y
10 muy preferiblemente de 0,35 a 0,70 por ciento en peso.

Otros ligantes

15 La capa de formación de imagen también puede incluir además otro ligante. Este ligante puede ser seleccionado de una amplia serie de polímeros orgánicos. También se puede usar composiciones de ligantes diferentes. Los ligantes útiles incluyen, por ejemplo, polialquilenos clorados (en particular polietileno clorado y polipropileno clorado), alquil ésteres del ácido polimetacrílico o ésteres de alqueno (en particular polimetil (met)acrilato, polietil (met)acrilato, polibutil (met)acrilato, poliisobutil (met)acrilato, polihexil (met)acrilato, poli(2-etilhexil) (met)acrilato y polialquil (met)acrilato copolímeros de (met) ácido acrílico alquilo ésteres o ésteres de alqueno con otros monómeros copolimerizables (en particular con (met) acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno y/o butadieno), cloruro de polivinilo (PVC), copolímeros de cloruro de vinilo/(met)acrilonitrilo, copolímeros de cloruro de vinilideno/(met)acrilonitrilo, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, polivinil pirrolidona, copolímeros de vinil pirrolidona o vinil pirrolidona alquilada, polivinil caprolactama, copolímeros de vinil caprolactama, poli(met)acrilonitrilo, copolímeros de (met)acrilonitrilo/estireno, copolímeros de (met)acrilamida/(met)acrilato de alquilo, terpolímeros de (met) acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), poliestireno, poli(α -metilestireno), poliamidas, poliuretanos, poliésteres, metil celulosa, etilcelulosa, acetil celulosa, hidroxil-(C₁-C₄-alquil) celulosa, carboximetil celulosa, polivinil formal y polivinil butiral. Los ligantes especialmente preferidos son polímeros que tienen vinilcaprolactama, vinilpirrolidona o vinilpirrolidona alquilada como unidades monoméricas. Se puede obtener polímeros de vinilpirrolidona alquilada injertando alfa-olefinas sobre la estructura de polímero de vinilpirrolidona. Ejemplos típicos de tales productos son
30 los polímeros Agrimer AL Graft que se pueden obtener comercialmente de ISP. La longitud del grupo de alquilación puede variar de C₄ a C₃₀. Otros ligantes útiles son ligantes conteniendo grupos carboxilo, en particular copolímeros conteniendo unidades monoméricas de α - β -ácidos carboxílicos insaturados o unidades monoméricas de α - β -ácidos dicarboxílicos insaturados (preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido maleico o ácido itacónico). Por el término "copolímeros" se ha de entender en el contexto de la presente invención
35 polímeros conteniendo unidades de al menos 2 monómeros diferentes, así como también terpolímeros y polímeros mezclados más altos. Los ejemplos particulares de copolímeros útiles son los que contienen unidades de ácido (met)acrilico y unidades de (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de alilo y/o (met)acrilonitrilo así como copolímeros conteniendo unidades de ácido crotonico y unidades de (met)acrilatos de alquilo y/o (met)acrilonitrilo y copolímeros de ácido vinilacético/(met)acrilato de alquilo. También son adecuados los copolímeros conteniendo unidades de anhídrido maleico o ésteres monoalquílicos de ácido maleico. Entre estos están, por ejemplo, los copolímeros conteniendo unidades de anhídrido maleico y estireno, éteres insaturados o ésteres o hidrocarburos alifáticos insaturados y los productos de esterificación obtenidos de tales copolímeros. Otros ligantes adecuados son productos obtenibles de la conversión de polímeros conteniendo hidroxilo con anhídridos dicarboxílicos intramoleculares. Otros ligantes útiles son polímeros en los que están presentes grupos con átomos de hidrógeno ácido, de los que algunos o todos se convierten con isocianatos activados. Los ejemplos de estos polímeros son productos obtenidos por conversión de polímeros conteniendo hidroxilo con sulfonil isocianatos alifáticos o aromáticos o isocianatos de ácido fosfínico. También son adecuados los polímeros con grupos hidroxilo alifáticos o aromáticos, por ejemplo copolímeros conteniendo unidades de hidroxialquil (met)acrilatos, alcohol alílico, hidroxiestireno o alcohol vinílico, así como resinas epoxi, a condición de que lleven un número suficiente de grupos OH libres. Se describen un ligante útil especial y ligantes reactivos
50 especiales útiles en EP 1 369 232, EP 1 369 231, EP 1 341 040, US 2003/0124460, EP 1 241 002, EP 1 288 720, US 6.027.857, US 6.171.735 y US 6.420.089.

Los polímeros orgánicos usados como ligantes tienen un peso molecular medio típico M_w de entre 600 y 700 000, preferiblemente de entre 1 000 y 350 000. También se da preferencia a polímeros que tienen un número ácido de entre
55 10 y 250, preferiblemente de 20 a 200, o un número hidroxilo de entre 50 y 750, preferiblemente entre 100 y 500. La cantidad de ligante(s) es generalmente del rango de 10 a 90% en peso, preferiblemente de 20 a 80% en peso, con relación al peso total de los componentes no volátiles de la composición.

También son ligantes particulares adecuados los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico, incluyendo
60 preferiblemente alcohol vinílico en una cantidad de 10 a 98 mol% de alcohol vinílico, más preferiblemente entre 35 y 95 mol%, muy preferiblemente 40 y 75 mol%, se obtienen mejores resultados con 50 a 65 mol% de alcohol vinílico. El valor éster, medido con el método definido en DIN 53 401, de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico es preferiblemente del rango de entre 25 y 700 mg KOH/g, más preferiblemente entre 50 y 500 mg KOH/g, muy preferiblemente entre 100 y 300 mg KOH/g. La viscosidad de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico se mide en una solución acuosa a 4% en peso a 20°C definido en DIN 53 015 y la viscosidad es preferiblemente del rango de entre 3 y 60 mPa.s, más preferiblemente entre 4 y 30 mPa.s, muy preferiblemente entre 5 y 25 mPa.s. El peso molecular medio M_w de los copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico es preferiblemente del rango de entre 5 000 y 500 000 g/mol, más preferiblemente entre 10 000 y 400 000 g/mol, muy preferiblemente entre 15 000 y 250

ES 2 330 147 T3

000 g/mol. Se describen otros ligantes preferidos en EP 152 819 B1 desde la página 2 línea 50 a la página 4, línea 20, y en EP 1 043 627 B1 en el párrafo [0013] de la página 3.

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

25 *Surfactante*

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

35 *Sensibilizador o convertidor de luz a calor*

La composición de recubrimiento también puede incluir un sensibilizador o convertidor de luz a calor. Los sensibilizadores preferidos son sensibilizadores de absorción de luz violeta, que tienen un espectro de absorción de entre 350 nm y 450 nm, preferiblemente de entre 370 nm y 420 nm, más preferiblemente de entre 390 nm y 415 nm. Se describen sensibilizadores preferidos particulares en EP 1 349 006, párrafo [0007] a [0009], EP-A-1 668 414 y WO2004/047930, incluyendo las referencias citadas en estas solicitudes de patente. Otros convertidores de luz a calor o sensibilizadores preferidos son colorantes de absorción de luz infrarroja, que tienen un espectro de absorción de entre 750 nm y 1500 nm, preferiblemente entre 780 nm y 1200 nm, más preferiblemente entre 800 nm y 1100 nm, los preferidos en particular son colorantes de heptametinciano, especialmente los colorantes descritos en EP 1 359 008 párrafo [0030] a [0032]. Otros sensibilizadores preferidos son sensibilizadores de absorción de luz azul, verde o roja, que tienen un espectro de absorción entre 450 nm y 750 nm. Los sensibilizadores o convertidores de luz a calor útiles se pueden seleccionar de los colorantes descritos en US 6.410.205, US 5.049.479, EP 1 079 276, EP 1 369 232, EP 1 369 231, EP 1 341 040, US 2003/0124460, EP 1 241 002 y EP 1 288 720.

Compuestos convertidos de luz a calor especialmente preferidos o los tintes sensibilizantes son los colorantes descritos en EP 652 483, EP-A 97 203 131, US 6.165.691, EP 980 754, EP 1 084 861, US 5.985.514, EP 990 517, EP 1 046 496, EP 1 052 113, EP 646 476, EP 960 729 y EP 507 008.

55 *Colorante*

La capa de formación de imagen u otra capa del recubrimiento también puede incluir un colorante. El colorante puede estar presente en la capa de formación de imagen o en una capa separada debajo o encima de la capa de formación de imagen. Después de procesar con una solución de goma, al menos parte del colorante permanece en las zonas de impresión, y se puede producir una imagen visible quitando el recubrimiento, incluyendo el colorante, en las zonas sin impresión en el procesado de goma.

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

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

ES 2 330 147 T3

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Los pigmentos tienen un tamaño de partícula que es preferiblemente inferior a $10\ \mu\text{m}$, más preferiblemente menos de $5\ \mu\text{m}$ y especialmente preferiblemente menos de $3\ \mu\text{m}$. El método para dispersar los pigmentos puede ser cualquier método de dispersión conocido que se use para la producción de tinta o tóner o análogos. Las máquinas de dispersión incluyen un dispersor ultrasónico, un molino de arena, un molino, un molino de perlas, un super molino, un molino de bolas, un impulsor, un dispensador, un molino KD, un molino coloidal, un dynatron, un molino de tres cilindros y una prensa amasadora. Se describen detalles de los mismos en "Latest Pigment Applied Technology" (CMC Publications, publicado en 1986).

Se puede omitir un agente dispersante en la preparación de dispersiones de los denominados pigmentos autodispersantes. Los ejemplos específicos de pigmentos autodispersantes son pigmentos que se someten a un tratamiento

ES 2 330 147 T3

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

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

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

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

Agente de impresión

La capa de formación de imagen u otra capa del recubrimiento también puede incluir un agente de impresión, es decir, un compuesto que sea capaz de cambiar el color del recubrimiento a la exposición. Después de la exposición en forma de imagen del precursor, se puede producir una imagen visible, a continuación también denominada "imagen impresa". El agente de impresión puede ser un compuesto como el descrito en EP-A-1 491 356, párrafo [0116] a [0119] de la página 19 y 20, y en US 2005/8971 párrafo [0168] a [0172] de la página 17. Los agentes de impresión preferidos son los compuestos descritos en WO 2006/5688, desde la línea 1 de la página 9 a la línea 27 de la página 20. Más preferidos son los tintes IR como se describe en EP 1736 312, desde la línea 32 de la página 5 a la línea 9 de la página 32.

Exposición

El paso de exposición en forma de imagen se lleva a cabo fuera de prensa en un dispositivo de exposición térmica de planchas, es decir un aparato de exposición adecuado para exponer en forma de imagen el precursor por un láser tal como un láser diodo, que emite alrededor de 830 nm, un láser NdYAG, que emite alrededor de 1060 nm, un láser violeta, que emite alrededor de 405 nm, o un láser de gas tal como láser Ar, por una exposición UV modulada digital, por ejemplo por medio de dispositivos especulares digitales, o por una exposición convencional en contacto con una máscara. En una realización preferida de la presente invención, el precursor se expone en forma de imagen por un láser que emite luz IR o luz violeta.

Procesado de goma

El precursor se revela, preferiblemente en una estación de engomado, aplicando una solución de goma al recubrimiento del precursor, quitando por ello las zonas sin impresión de la capa de formación de imagen del soporte y engomando la plancha en un solo paso. La estación de engomado incluye preferiblemente al menos una unidad de engomado donde la goma se aplica al precursor por una técnica de rociado, chorro, inmersión o recubrimiento o por frotación con una compresa impregnada o por vertido, o a mano o en un aparato automático.

Un ejemplo de una boquilla pulverizadora que puede ser usada en la técnica de rociado, es una boquilla pulverizadora asistida por aire del tipo SUJ1, que se puede obtener comercialmente de Spraying Systems Belgium, Bruselas. La boquilla pulverizadora se puede montar a una distancia de 50 mm a 200 mm entre la boquilla y el sustrato receptor. La tasa de flujo de la solución pulverizadora se puede poner a 7 ml/min. Durante el proceso de pulverización se puede usar una presión de aire en el rango de 4,80x10⁵ Pa en el cabezal pulverizador. Esta capa se puede secar durante el proceso de rociado y/o después del proceso de rociado. Los ejemplos típicos de boquillas de chorro que pueden ser usadas en la técnica de chorro, son boquillas de inyección de tinta y boquillas de chorro de válvula.

Al menos una de las unidades de engomado puede estar provista de al menos un rodillo para frotar y/o cepillar el recubrimiento mientras se aplica la goma al recubrimiento. La goma usada en el paso de revelado se puede recoger en un depósito y la goma se puede utilizar varias veces. La goma se puede rellenar añadiendo una solución de relleno

al depósito de la unidad de engomado. En una forma alternativa, la solución de goma puede ser usada solamente una vez, es decir, solamente se aplica solución de goma inicial al recubrimiento preferiblemente mediante una técnica de rociado o chorro. Dicha solución de goma inicial es una solución de goma que no ha sido usada antes para revelar un precursor y tiene la misma composición que la solución de goma usada en el inicio del revelado.

5

Dicha solución de relleno es una solución que se puede seleccionar de una solución de goma inicial, una solución concentrada de goma, una solución diluida de goma, una solución de un surfactante no iónico, agua, una solución de un tampón que tiene un pH del orden de entre 4 y 7 o una goma de cocción. Una solución de goma concentrada o diluida es una solución incluyendo una concentración más alta, respectivamente más baja, de aditivos de goma como se ha definido anteriormente. Se puede añadir una solución concentrada de goma como solución de relleno cuando la concentración de productos activos es inferior a un nivel deseado en la solución de goma. Se puede usar una solución de goma diluida o agua cuando la concentración de productos activos es superior a un nivel deseado en la solución de goma o cuando la viscosidad de la solución de goma se incrementa o cuando el volumen de la solución de goma es inferior a un nivel deseado, por ejemplo debido a evaporación del solvente o agua. Se puede añadir una solución de un surfactante no iónico o una solución de un tampón cuando la solución de goma necesita una concentración más alta de un surfactante o cuando el pH de la solución de goma tiene que ser controlado a un valor de pH deseado o a un valor de pH deseado en un rango de dos valores de pH, preferiblemente entre 3 y 9, más preferiblemente entre 4 y 8, muy preferiblemente entre 4 y 7.

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

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

30

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

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

En otra realización de la presente invención, la solución de goma usada en cada una de las unidades de engomado puede ser regenerada sacando material insoluble presente en la solución de goma de una unidad de engomado. La presencia de material insoluble en la solución de goma se puede producir por varias razones, por ejemplo por revelado de un recubrimiento conteniendo pigmento, por evaporación de solvente o agua de la solución de goma, o por sedimentación, coagulación o floculación de componentes en la solución de goma. El material insoluble se puede quitar de forma continua o discontinua por varias técnicas tales como filtración, ultrafiltración, centrifugación o decantación.

65

Un aparato adecuado para desechar una solución productora de desechos tal como la solución de goma de la presente invención se describe en EP-A 747 773. El aparato puede estar conectado al depósito de una unidad de engomado para regenerar la solución de goma usada por circulación de la solución de goma sobre un filtro o una membrana de filtro. La solución de goma se puede hacer circular sobre el filtro o membrana de filtro de forma continua, periódicamente o durante el tiempo de revelado, o la circulación es regulada por la medición de la turbidez o transparencia (es decir, la transmisión óptica) de la solución de goma, por lo que la circulación empieza cuando la turbidez excede de un valor superior y se para cuando se alcanza un valor bajo. El valor de turbidez superior e inferior se puede elegir en relación al grado deseado de purificación, generalmente la transmisión óptica de la solución de goma no es inferior a 50% de su valor al inicio, preferiblemente no inferior a 80%, más preferiblemente no inferior a 95%.

El contraste

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

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

Secado

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

Cocción

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

La unidad de cocción puede contener al menos un elemento de calentamiento seleccionado de una lámpara IR, una lámpara UV, un rodillo de metal calentado o aire calentado. La plancha se calienta preferiblemente en la unidad de cocción a una temperatura superior a 150°C y menor que la temperatura de descomposición del recubrimiento, más preferiblemente entre 200°C y 295°C, muy preferiblemente entre 250°C y 290°C. Generalmente se usa un tiempo de calentamiento más largo cuando se utiliza una temperatura de calentamiento más baja, y se usa un tiempo de calentamiento más corto cuando se utiliza una temperatura de calentamiento más alta. La plancha se calienta preferiblemente durante un período de tiempo de menos de 10 minutos, más preferiblemente menos de 5 minutos, muy preferiblemente menos de 2 minutos.

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

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

Ejemplos

Preparación del soporte de aluminio S-1

5 Se desengrasó una lámina de aluminio de 0,3 mm de grosor rociándola con una solución acuosa conteniendo 34 g/l de NaOH a 70°C durante 6 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,6 segundos. La lámina se granuló posteriormente electroquímicamente durante 8 segundos usando una corriente alterna en una solución acuosa conteniendo 15 g/l de HCl, 15 g/l de iones SO_4^{2-} y 5 g/l de iones Al^{3+} a una temperatura de 37°C y una densidad de corriente de aproximadamente 120-130 A/dm². A continuación, la lámina de aluminio se desmutó posteriormente por ataque químico con una solución acuosa conteniendo 145 g/l de ácido sulfúrico a 80°C durante 5 segundos y lavó con agua desmineralizada durante 4 segundos. La lámina se sometió posteriormente a oxidación anódica durante 10 segundos en una solución acuosa conteniendo 145 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 57°C y una densidad de corriente de 25 A/dm², posteriormente se lavó con agua desmineralizada durante 7 segundos y se secó a 120°C durante 7 segundos.

15 El soporte así obtenido se caracterizaba por una aspereza superficial Ra de 0,50 a 0,65 μm medida con un interferómetro NT1100, y tenía un peso anódico de 3,0 g/m².

Preparación de las capas de formación de imagen I-1

20 Las composiciones de recubrimiento para la capa de formación de imagen I-1 se preparó mezclando los ingredientes especificado en la tabla 1. La solución resultante se recubrió a un grosor de recubrimiento húmedo de 30 pm en el soporte S-1. Después del recubrimiento, la plancha se secó a 60°C durante 5 minutos y tenía un grosor de recubrimiento seco de 1,79 g/m².

TABLA 1

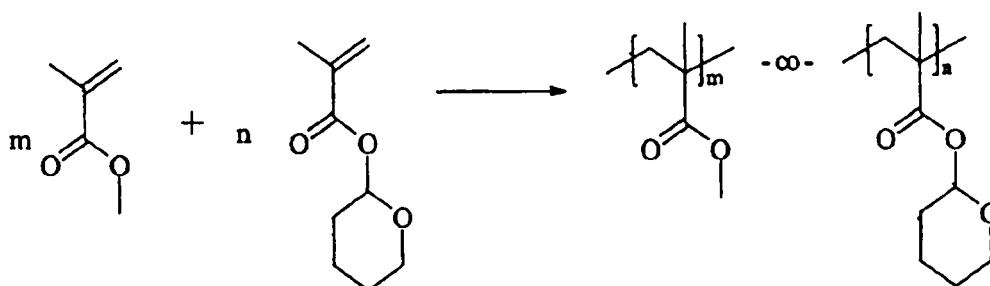
Composiciones de la solución de la capa de formación de imagen

Ingredientes	I-1
Polímero conmutable-1 (g)	1,37
Tinte IR-1 (g)	0,123
1-metoxi-2-propanol (ml)	25

Preparación del polímero conmutable-1

45 El polímero conmutable-1 es un copolímero de metilmetacrilato, a continuación también denominado "MMA", y éster tetrahidro-2H-piran-2-il metacrílico, a continuación también denominado "THP-metacrilato", en una relación de 25:75 peso %.

Esquema de reacción

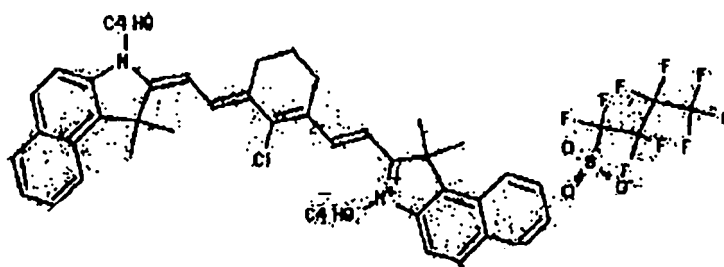
*Procedimiento de reacción*

65 Se colocó en un baño de agua termostatada un matraz de fondo redondo de 100 ml, equipado con condensador refrigerado por agua, termómetro, entrada de nitrógeno y agitación magnética. Se añadieron 8,44 g de THP-metacrilato, 2,81 g de MMA y 65,53 g de butanona al reactor a temperatura ambiente. Los reactivos y el solvente se mezclaron usando un agitador magnético y la mezcla se lavó con nitrógeno a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente el matraz de reacción se calentó a 70°C. Cuando la temperatura del reactor llega a 35°C, se añade 0,23 g de

ES 2 330 147 T3

2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN). Los monómeros reaccionan durante 22 horas a 70°C. Posteriormente la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y precipita en 650 ml de metanol. Se recoge el producto precipitado mediante filtración y lavado con 100 ml de metanol. Entonces se seca el producto en un horno al vacío a temperatura ambiente. El copolímero resultante tiene una relación de peso de aproximadamente 75/25 THP-metilato/MMA. Se analizó el polímero usando Cromatografía de Exclusión de Tamaño usando normas PS y THF como eluyente. El polímero exhibió un $M_w = 18,3$ kg/mol y un índice de dispersión de 1,79 (se expresa hacia normas PS mediante calibración universal).

El tinte IR-1 tiene la estructura siguiente:



Preparación de la plancha de imprimir

El precursor se expuso en un dispositivo de exposición térmica de planchas de infrarrojos High Power Creo 40W S059 a una energía de 500 mJ/cm². En un ejemplo comparativo 1, se montó el precursor de plancha de imprimir en una prensa de imprimir Heidelberg GT052 después de exposición y sin procesado. Se inició una tarea de impresión usando tinta K + E NovavitTM 800 Skinex (marca comercial de Flint Group Germany GmbH) y Prima FS101 (que se puede obtener comercialmente de AGFA) como líquido fuente, con una manta compresible y papel offset. Después de imprimir 5 impresiones y también después de imprimir 250 impresiones, la plancha aceptaba completamente tinta y no se observó formación de imágenes.

En el ejemplo 1 de la invención, el mismo precursor de plancha de impresión se sometió a un procesado de goma después de la exposición y antes de montarlo en la prensa. El procesado de goma se realizó en un procesador AzuraTM C-120 con la solución Goma-1 a temperatura ambiente.

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

A 700 g de agua desmineralizada se añadieron

77,3 ml de DowfaxTM 3B2 (que se puede obtener comercialmente de Dow Chemical)

32,6 g de citrato trisódico dihidrato,

9,8 g ácido cítrico bajo agitación, y también se añadió agua desmineralizada a 1000 g. El pH es entre 4,8 y 5,2

Se inició un trabajo de impresión en una prensa de imprimir Heidelberg GT052 usando tinta K+ E NovavitTM 800 Skinex (marca comercial de Flint Group Germany GmbH) y Prima FS101 (que se puede obtener comercialmente de AGFA) como líquido fuente, con una manta compresible y papel offset. Después de imprimir 5 impresiones e incluso después de imprimir 250 impresiones, se observó una buena imagen sin viraje.

REIVINDICACIONES

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

a) proporcionar un precursor de plancha de impresión litográfica incluyendo

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

(ii) un recubrimiento en dicho soporte, incluyendo una capa de formación de imagen, y, opcionalmente, una capa intermedia entre la capa de formación de imagen y el soporte,

donde dicha capa de formación de imagen incluye un polímero conmutable que es un polímero que tiene un grupo hidrófobo o hidrófilo pendiente capaz de ser cambiado a un grupo hidrófilo respectivamente hidrófobo por una reacción química a la exposición,

b) exponer en forma de imagen dicho recubrimiento, por lo que dicho polímero conmutable experimenta una reacción química inducida por dicha exposición

donde su polaridad hidrófila/hidrófoba ha cambiado, creando por ello una imagen litográfica que consta de zonas de impresión y zonas sin impresión donde las zonas sin impresión son extraíbles del soporte por una solución de goma,

c) revelar el precursor tratando el recubrimiento del precursor con dicha solución de goma, quitando por ello las zonas sin impresión, a condición de que dicha solución de goma tenga un pH del orden de entre 3 y 9 cuando dicho polímero conmutable es un polímero que tiene un grupo hidrófilo pendiente capaz de ser cambiado a un grupo hidrófobo por una reacción química a la exposición.

2. Un método según la reivindicación 1, donde dicha solución de goma tiene un pH del orden de entre 3 y 9 cuando dicho polímero conmutable es un polímero que tiene un grupo hidrófobo pendiente capaz de ser cambiado a un grupo hidrófilo por una reacción química a la exposición.

3. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha solución de goma incluye un compuesto protector de superficie que permanece en la plancha después de dicho paso de revelado (c) como una capa incluyendo 0,005 a 20 g/m² de dicho compuesto protector de superficie.

4. Un método según la reivindicación 1, donde, cuando dicho polímero conmutable es un polímero que tiene un grupo hidrófobo pendiente capaz de ser cambiado a un grupo hidrófilo por una reacción química a la exposición, dichos grupos hidrófobos pendientes de dicho polímero conmutable se seleccionan de carboxilatos de t-alquilo, carbonatos de t-alquilo, carboxilatos de bencilo, dimetil bencil ésteres o alcoxialquil ésteres.

5. Un método según la reivindicación 1, donde, cuando dicho polímero conmutable es un polímero que tiene un grupo hidrófilo pendiente capaz de ser cambiado a un grupo hidrófobo por una reacción química a la exposición, dichos grupos hidrófilos pendientes de dicho polímero conmutable se seleccionan de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos, o fenoles o sus sales.

6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho recubrimiento incluye además un ácido capaz de catalizar dicha reacción química en los grupos pendientes.

7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho recubrimiento incluye además un compuesto capaz de formar *in situ* un ácido a la exposición y por lo que dicho ácido es capaz de catalizar dicha reacción química en los grupos pendientes.

8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho precursor es revelado en el paso (c) con una solución de goma en una estación de engomado, por lo que dicha estación de engomado incluye al menos una unidad de engomado.

9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho paso de exposición en forma de imagen se lleva a cabo por un láser emisor de luz IR y por el que dicho recubrimiento incluye además un tinte IR o pigmento IR.