



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0616819-1 B1



(22) Data do Depósito: 09/11/2006

(45) Data de Concessão: 27/03/2018

(54) Título: MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UMA PLACA PARA IMPRESSÃO LITOGRÁFICA

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

(30) Prioridade Unionista: 01/12/2005 US 60/741,140, 18/11/2005 EP 05110918.9

(73) Titular(es): AGFA GRAPHICS NV

(72) Inventor(es): MARC VAN DAMME

MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UMA PLACA PARA IMPRESSÃO LITOGRÁFICA

CAMPO DA INVENÇÃO.

A presente invenção está relacionada a um método para produzir uma placa para impressão litográfica em que 5 um precursor de placa de impressão de foto polímero de imagem negativa é exposto a uma imagem, aquecido em uma unidade de pré-aquecimento dentro de um período menor que 10 minutos após a exposição à imagem e tratado com uma solução de goma em uma estação de gomagem, pelo que a placa 10 é revelada e gomada em uma única etapa.

EMBASAMENTO DA INVENÇÃO.

Na impressão litográfica, um chamado "master" ou matriz de impressão, tal como uma placa de impressão, é montado sobre um cilindro da prensa. A matriz contém uma 15 imagem litográfica sobre sua superfície e uma cópia impressa é obtida pela aplicação de tinta à imagem, seguida por transferência da tinta do master para um material receptor, o qual é tipicamente papel. Na impressão litográfica convencional, também designada como "úmida" ou 20 "via úmida", a tinta, bem como uma solução fonte aquosa (também denominada como líquido umectante), são alimentadas à imagem litográfica, a qual consiste de áreas oleofílicas (ou hidrofóbicas, isto é, que aceitam a tinta mas repelem a água), bem como áreas hidrofílicas (ou oleofóbicas, isto é, 25 que aceitam água e repelem tinta). Na chamada impressão "driográfica", a imagem litográfica consiste de áreas receptoras de tinta e áreas repelentes à tinta, e durante a impressão driográfica somente a tinta é alimentada à matriz.

As matrizes ou masters de impressão são de um modo geral obtidos pelo chamado método de computador para filme (CtF - Computer to Film), em que várias etapas pré-impressão, tais como a seleção de tipo e tamanho da fonte,

escaneamento, separação de cores, filtração, trapping, layout e superposição, são efetuadas digitalmente e cada seleção de cor é transferida para um filme para artes gráficas usando-se um compositor de imagens (*imagesetter*).

5 Após o processamento, o filme pode ser usado como uma máscara para a exposição de um material de imageamento denominado como precursor de placa e após o processamento da placa, é obtida uma placa de impressão que pode ser usada como um master. Desde cerca de 1995, o chamado método
10 "computador para placa" (CtP) ganhou muito interesse. Tal método, também denominado como "direto para placa", evita a criação de um filme pois o documento digital é transferido diretamente para um precursor de placa de impressão por meio de um chamado *platesetter*. Um precursor de placa de
15 impressão para o CtP é freqüentemente designado como uma placa digital.

As placas digitais podem ser, grosso modo, divididas em três categorias: (i) placas de prata, que funcionam de acordo com o mecanismo de transferência por difusão do sal; (ii) placas de foto polímero, que contêm uma composição foto polimerizável que endurece quando de sua exposição à luz; e (iii) placas térmicas, cujo mecanismo de imageamento é acionado por calor ou por conversão luz para calor. As placas térmicas são
25 sensibilizadas principalmente para lasers infravermelho com emissão em 830 nm ou 1064 nm. Os foto polímeros podem ser sensibilizados para luz azul, verde ou vermelha (isto é, a faixa de comprimentos de onda entre 450 e 750 nm), para luz violeta (isto é, a faixa de comprimentos de onda entre 350
30 e 450 nm), ou para luz infravermelho (isto é, a faixa de comprimentos de onda entre 750 e 1500 nm). As fontes laser vêm sendo cada vez mais usadas para expor um precursor de placa de impressão que está sensibilizado para um comprimento de onda correspondente de laser. Tipicamente,
35 podem ser usados um laser de Ar (488 nm) ou um laser FD-YAG

(532 nm) para expor uma placa de foto polímero sensibilizado para a luz visível. A ampla disponibilidade de diodos de laser azul ou violeta de baixo custo, originalmente desenvolvidos para armazenamento de dados por 5 meio de DVD, permitiu a produção de *platesetters* operando em comprimentos de onda mais curtos. Mais especificamente, foram produzidos lasers de semicondutores com emissão de 350 a 450 nm usando-se um material de In/Ga/N. Podem também ser usados um diodo de laser infravermelho, emitindo em 10 torno de 830 nm, ou um laser Nd-YAG emitindo em torno de 1060 nm.

Tipicamente, uma placa de foto polímero compreende um suporte, um revestimento foto polimerizável e um revestimento de topo ou "overcoat". O revestimento foto polimerizável compreende um composto polimerizável, um iniciador de polimerização e um ligante, enquanto o overcoat usualmente compreende um ligante de álcool polivinílico para retardar a penetração de oxigênio no revestimento. Quando da exposição à imagem, radicais livres 15 formados pelo iniciador não são desativados pelo oxigênio e podem dar início à reticulação e/ou polimerização do composto polimerizável, resultando no endurecimento ou cura das áreas expostas. O precursor exposto é usualmente processado em um revelador alcalino possuindo um pH acima 20 de 10, pelo que o overcoat e o revestimento foto polimerizável nas áreas não expostas são solubilizados na solução do revelador. A US 2004/0 131 974 descreve um método para a produção de tal placa para impressão litográfica no qual, após a exposição à imagem, o overcoat 25 é removido com água em uma etapa de pré-lavagem, resultando em uma redução da formação de sedimentos na solução alcalina de revelação, o que impede a formação de manchas 30 nas partes não imageadas.

Atualmente, a maioria das placas litográficas 35 comerciais demandam um processo de gomagem adicional após

as placas expostas serem reveladas e antes que sejam colocadas na prensa, de modo a proteger a placa contra contaminação, por exemplo por oxidação, impressões digitais, gorduras, óleo, ou pó, ou contra danos, por exemplo por arranhões durante o manuseio da placa. Tal etapa de gomagem adicional não é conveniente para o usuário final, pois ela é uma etapa demorada e que demanda um posto de gomagem adicional.

O documento WO 02/101 469 descreve um método para processamento de um elemento imageável útil como um precursor de placa para impressão litográfica que pode ser revelado em meio alcalino, em que o elemento é revelado e gomado com uma solução reveladora / de gomagem aquosa alcalina que compreende um composto poli-hidroxílico solúvel em água que possui uma estrutura específica.

O documento EP 1 342 568 descreve um método para a produção de uma placa para impressão litográfica sensível ao calor, em que o precursor de imageamento aquecido, compreendendo um revestimento de partículas de polímero termoplástico hidrofóbicas que coalescem sob aquecimento, é revelado por meio de uma solução de goma. Uma modalidade prática para tal tipo de placas de impressão foi introduzido pela Agfa sob a marca comercial Azura.

Nos documentos US 6 027 857, US 6 171 735, US 6 420 089, US 6 071 675, US 6 245 481, US 6 387 595, US 6 482 571, US 6 576 401 e US 6 548 222, é descrito um método para a preparação de uma placa para impressão litográfica em que uma placa de foto polímero, após a exposição a uma imagem, é montada em uma prensa e processada na prensa para a aplicação de tinta e fonte para remover do suporte as áreas não expostas. Além disso, os documentos US 2003/16 577 e US 2004/13 968 descrevem um método em que uma placa compreendendo uma camada foto polimerizável pode ser processada em um processamento em prensa com fonte ou tinta, ou com um revelador aquoso não alcalino. Um composto

promotor de adesão também pode ser adicionado ao precursor de placa de impressão para melhorar a capacidade de revelação do processamento em prensa e para melhorar a durabilidade da placa no processo de impressão.

5 Tipicamente, tais compostos apresentam uma ligação etilenicamente insaturada e um grupo funcional capaz de adsorção à superfície do suporte. Outros compostos e polímeros podem ser usados como um composto promotor da adesão. O composto pode estar presente na camada foto 10 polimerizável ou em uma camada intermediária entre o suporte e a camada foto polimerizável, tal como descrito nos documentos EP 851 299, EP 1 091 251, US 2004/214 105, EP 1 491 356, US 2005/39 620, EP 1 495 866, EP 1 500 498, EP 1 520 694 e EP 1 557 262.

15 Um primeiro problema associado ao processamento em prensa de tais placas de impressão de foto polímero consiste da ausência de estabilidade à luz do dia, isto é, a imagem não é estável antes do processamento e, portanto, a placa exposta deve ser processada dentro de um curto 20 período após a exposição. No entanto, dado que o processamento em prensa não é possível durante um trabalho de impressão, o usuário final deve aguardar até que o trabalho de impressão anterior tenha sido completado antes 25 que a placa exposta possa ser montada na prensa e processada. Como resultado, a exposição da placa para o trabalho de impressão seguinte deve ser retardada até imediatamente antes da finalização do trabalho de impressão anterior, de modo a evitar que a placa não processada seja afetada pela luz ambiente. Alternativamente, a placa 30 exposta deve ser mantida sob condições seguras no que diz respeito à luz; isto porém, novamente, reduz a facilidade de uso e conveniência normalmente associadas, por exemplo, às placas de foto polímero sensíveis ao violeta e infravermelho.

Um segundo problema ainda não solucionado na técnica anterior das placas de foto polímero que podem ser processadas na prensa consiste da ausência de uma imagem visível entre a exposição e o processamento. Apesar de ser conhecido o recurso de se adicionar um corante ao revestimento foto sensível, de forma a se obter uma imagem visível após a remoção das áreas não expostas do revestimento pelo processamento, isto não permite distinguir uma placa exposta de uma placa não exposta imediatamente após a exposição à imagem, muito menos inspecionar a qualidade da imagem após a exposição, pois a imagem visível somente é revelada após o processamento na prensa. Ademais, as placas que podem ser processadas na prensa normalmente não contêm um corante, pois a remoção na prensa das áreas não impressoras do revestimento pode causar contaminação da solução fonte e/ou da tinta, podendo ser necessário um número inaceitável de cópias impressas antes que a contaminação pelo corante tenha desaparecido.

Um terceiro problema associado com o processamento na prensa com fonte e tinta é o de uma limpeza insuficiente das áreas não expostas.

No pedido de patente não publicado PCT/EP/2005/052 298, depositado em 18 de maio de 2005, é descrito um método para a produção de uma placa para impressão litográfica em que o precursor exposto à imagem é revelado com uma solução de gomagem.

RESUMO DA INVENÇÃO

Constitui um objetivo da presente invenção prover um método para a produção de uma placa para impressão litográfica por meio de um precursor de placa de foto polímero, o qual é visto pelo usuário como um método que não requer uma etapa de processamento e em que a placa exposta pode ser mantida na luz ambiente durante um tempo

ilimitado antes de ser montada na prensa. Tal objetivo é alcançado pelo método definido na reivindicação 1, que possui a característica específica de que o precursor de placa exposto à imagem é aquecido em uma unidade de pré-aquecimento dentro de um período de tempo menor que 10 minutos após a exposição à imagem, sendo tratado com uma solução de goma em uma estação de gomagem compreendendo pelo menos uma unidade de gomagem, pelo que a placa ou chapa é revelada e gomada em uma única etapa. Uma vez que a placa é revelada e gomada, a imagem litográfica não pode mais ser afetada pela luz ambiente. Ao contrário, uma exposição adicional à luz do dia iria apenas aumentar o grau de polimerização das áreas expostas, isto é, irá reforçar, em lugar de deteriorar, a imagem. Além disso, a Requerente observou que, pelo aquecimento do precursor em uma unidade de pré-aquecimento dentro de um período de tempo menor que 10 minutos após a exposição à imagem, a estabilidade da imagem latente é melhorada, resultando na reprodução de imagens de alta resolução.

Constitui outro objetivo da presente invenção propiciar um método para a produção de uma placa para impressão litográfica por meio de um precursor de placa de foto polímero, o qual é visto pelo usuário como um método que não requer uma etapa de processamento e em que a placa exposta pode ser mantida na luz ambiente durante um tempo ilimitado antes de ser montada na prensa, e em que é provida uma imagem visível antes da montagem da placa na prensa. Tal objetivo é alcançado pela adição de um corante ao revestimento da placa de foto polímero. Dado que as

áreas não impressoras do revestimento são removidas nas unidades de gomagem, não existe risco de contaminação da solução fonte ou da tinta durante o início do trabalho de impressão.

5 Outras modalidades específicas da invenção estão definidas nas reivindicações dependentes.

Descrição Detalhada da Invenção

De acordo com a presente invenção, é provido um método para a produção de uma placa para impressão litográfica, compreendendo as etapas de:

(a) prover um precursor de placa de impressão litográfica compreendendo:

(i) um suporte que possui uma superfície hidrofílica ou que está provido com uma camada hidrofílica,

15 (ii) um revestimento sobre o suporte, compreendendo uma camada foto polimerizável e, opcionalmente, uma camada intermediária entre a camada foto polimerizável e o suporte, em que a camada foto polimerizável compreende um composto polimerizável, um iniciador de polimerização e um ligante;

20 (b) expor o revestimento a uma imagem por meio de um laser em um *platesetter*;

(c) aquecer o precursor em uma unidade de pré-aquecimento dentro de um período de tempo menor do que 10 minutos após a etapa (b);

(d) tratar o precursor em uma unidade ou estação de gomagem, compreendendo pelo menos uma unidade de gomagem, pelo que uma solução de goma é aplicada ao precursor, desse modo aplicando uma solução de goma ao

precursor, desse modo removendo do suporte áreas não expostas da camada foto polimerizável e gomando a placa em uma única etapa.

Na presente invenção, o precursor de placa de impressão é exposto à imagem fora da impressora por meio de um *platesetter*, isto é, um equipamento de exposição a laser adequado para a exposição de um precursor a imagens. O precursor usado no método da presente invenção é do tipo negativo funcional, isto é, as áreas expostas do revestimento são endurecidas ou curadas. Aqui, o termo "endurecida/o" significa que o revestimento se torna insolúvel ou não dispersável para a solução de gomagem o que pode ser conseguido através de polimerização e/ou reticulação do revestimento.

Após o imageamento, o precursor de placa é aquecido, o que será a seguir designado como "pré-aquecimento", para promover ou acelerar a reação de polimerização e/ou reticulação. Tal etapa de pré-aquecimento é efetuada dentro de um período de tempo menor que 10 minutos, de preferência menor que 5 minutos, mais preferivelmente menos que 1 minutos, ainda mais preferivelmente o pré-aquecimento sendo efetuado imediatamente após a exposição à imagem, isto é, dentro de menos que 30 segundos. Não existe qualquer limite de tempo antes que o aquecimento possa ser iniciado, porém o precursor é aquecido tão logo possível após a exposição, usualmente após alguns segundos para o transporte da placa para a unidade de pré-aquecimento e iniciar o processo. Em tal etapa de aquecimento, o precursor é aquecido a uma

temperatura de preferência entre 80 °C e 150 °C e durante um tempo de residência de preferência de 5 segundos a 1 minuto. A unidade de pré-aquecimento está de preferência provida com elementos de aquecimento tais como lâmpadas ir,
5 lâmpadas UV, ar aquecido, um cilindro de metal aquecido, etc.

Subseqüentemente à etapa de pré-aquecimento, o precursor de placa é tratado, isto é, revelado e gomado, em uma estação de gomagem que compreende pelo menos uma
10 unidade de gomagem, de preferência duas unidades de gomagem, ou seja uma primeira e uma segunda unidades de gomagem. Nas unidades de gomagem, uma solução de gomagem é aplicada ao revestimento do precursor, pelo que as áreas não expostas da camada foto polimerizável são removidas do
15 suporte, ficando a superfície hidrofílica do suporte nas áreas não expostas protegidas por adsorção da goma em uma única etapa. Quando o precursor é tratado com uma solução de goma primeiramente em uma primeira unidade de gomagem e subseqüentemente em uma segunda unidade de gomagem, é
20 obtido um benefício adicional pelo que é reduzida a contaminação da solução de goma da segunda unidade de gomagem, pelo que pode ser reduzido ou inibido um aumento da viscosidade da solução de goma da segunda unidade de gomagem e retardada ou inibida a formação de sedimentos na
25 segunda unidade de gomagem. Isto resulta em uma melhor vida útil da solução de goma da segunda unidade de gomagem, pelo que tal solução de goma, opcionalmente combinada com regeneração (por exemplo, por filtração) e/ou adição de solução de reposição, pode ser usada para revelar e gomar

um maior número de placas o que propicia economia de custos e é melhor para o meio ambiente.

A revelação com uma solução de goma apresenta o benefício adicional de que, devido à goma remanescente na placa nas áreas não expostas, não é necessária uma etapa de gomagem adicional para proteger a superfície do suporte nas áreas não expostas. Como resultado, o precursor é processado e gomado em uma única etapa e a imagem litográfica obtida sobre a placa não será afetada pela luz do ambiente ou por contaminação.

Na etapa de impressão, a placa é montada sobre o cilindro da platina da prensa de impressão e o processo de impressão é iniciado.

A solução de goma.

Uma solução de goma consiste tipicamente de um líquido aquoso que compreende um ou mais compostos protetores de superfície que são capazes de proteger a imagem litográfica de uma placa de impressão contra contaminação, por exemplo por oxidação, impressões digitais, gorduras, óleo, ou pó, ou contra danos, por exemplo por arranhões durante o manuseio da placa. Os exemplos adequados de tais compostos incluem polímeros hidrofílicos formadores de filme ou tenso ativos. A camada que permanece sobre a placa após o tratamento com a solução de goma compreende de preferência entre 0,005 e 20 g/m² do composto protetor de superfície, mais preferivelmente entre 0,010 e 10 g/m², ainda mais preferivelmente entre 0,020 e 5 g/m².

Na presente descrição, todas as concentrações de compostos presentes na solução de goma são expressadas na forma de percentuais em peso (% em peso ou % p/p) em relação à solução de goma pronta para uso, a menos de 5 indicação em contrário. Uma solução de goma pode ser normalmente fornecida na forma de uma solução concentrada, a qual é diluída pelo usuário final com água até uma solução de goma pronta para uso antes de sua utilização de acordo com as instruções do fornecedor, usualmente de 10 parte da goma diluída com 1 a 10 partes de água.

Os polímeros preferidos para uso como o composto protetor na solução de goma incluem a goma arábica, Pullulan, derivados de celulose tais como a carboxi metil celulose, carboxi etil celulose, ou metil celulose, 15 (ciclo)dextrina, álcool polivinílico, polivinil pirrolidona, polissacarídios, homo e copolímeros do ácido acrílico, ácido metacílico ou acrilamida, um copolímero de éter vinil metílico e anidrido malêico, ou um copolímero de estireno e anidrido malêico. São polímeros altamente 20 preferidos os homo ou copolímeros de monômeros contendo grupos carboxílicos, sulfônicos, ou fosfônicos, ou os sais dos mesmos, por exemplo o ácido (met)acrílico, acetato de vinila, ácido estireno sulfônico, ácido vinil sulfônico, ácido vinil fosfônico, ou ácido acrilamido propano 25 sulfônico.

Os exemplos de tenso ativos para uso como o agente protetor de superfície incluem tenso ativos aniônicos ou não iônicos. A solução de goma pode também incluir um ou mais dos polímeros hidrofílicos acima como o

agente protetor de superfície e, além destes, um ou mais tenso ativos para melhorar as propriedades superficiais da camada revestida. A tensão superficial da solução de goma é de preferência de 20 a 50 mN/m.

5 A solução de goma compreende de preferência um tenso ativo aniónico cujo grupo aniónico é um grupo de ácido sulfônico.

Os exemplos de tenso ativos aniónico incluem alifatos, abietatos, hidroxi alcano sulfonatos, alcano sulfonatos, dialquil sulfo succinatos, alquil benzeno sulfonatos de cadeia linear, alquil benzeno sulfonatos ramificados, alquil naftaleno sulfonatos, alquil fenoxi polioxi etileno propil sulfonatos, sais de éteres polioxi etileno alquil sulfofenílicos, N-metil N-oleil tauratos de sódio, mono amida N-alquil sulfo succinatos dissódicos, sulfonatos de petróleo, óleo de mamona sulfatado, óleo de gordura sulfatado, sais de ésteres sulfúricos de alquil ésteres alifáticos, sais de ésteres alquil sulfúricos, ésteres sulfúricos de éteres polioxi etileno alquílicos, 20 sais de ésteres sulfúricos de éteres polioxi etileno estiril fenílicos, sais de ésteres alquil fosfóricos, sais de ésteres fosfóricos de éteres polioxi etileno alquílicos, sais de ésteres fosfóricos de éteres polioxi etileno alquil fenílicos, compostos parcialmente saponificados de copolímeros de anidrido estireno malêico, compostos parcialmente saponificados de copolímeros de olefinas e anidrido malêico, e condensados de naftaleno sulfonato de formalina. São particularmente preferidos entre tais tenso

ativos aniônicos os dialquil sulfosuccinatos, os sais de ésteres alquil sulfúricos e os alquil naftaleno sulfonatos.

Exemplos específicos de tenso ativos aniônicos incluem o dodecil fenoxi benzeno disulfonato de sódio, os 5 sais de sódio de naftaleno sulfonatos alquilados, o metileno dinaftaleno disulfonato dissódico, o dodecil benzeno sulfonato de sódio, óxidos de alquil difenila sulfonados, perflúor alquil sulfonato de amônio ou potássio, e o dioctil sulfosuccinato de sódio.

10 Exemplos adequados de tenso ativos não iônicos incluem éteres polioxietileno alquilaicos, éteres polioxietileno alquil arílicos em que o grupo arila pode ser um grupo fenila, um grupo naftila, ou um grupo aromático heterocíclico, éteres polioxietileno polistiril fenílicos, 15 éteres polioxietileno polioxipropileno alquilaicos, polímeros em bloco de polioxietileno e polioxipropileno, ésteres parciais de ácidos glicerino alifáticos, ésteres parciais de ácido sorbitano alifáticos, ésteres parciais de ácido pentaeritritol alifático, ésteres de propileno glicol 20 mono alifático, ésteres parciais de ácidos sacarose alifáticos, ésteres parciais de ácido polioxietileno sorbitol alifáticos, ésteres polioxietileno glicol alifáticos, ésteres parciais de ácidos poliglicerino alifáticos, óleos de mamona polioxietilenados, ésteres 25 parciais de ácidos polioxietileno glicerino alifáticos, dietanol amidas alifáticas, N,N-bis-2-hidroxi alquil aminas, polioxietileno alquil aminas, ésteres trietanol amina alifáticos, e óxidos de trialquil amina. Dentre tais tenso ativos não iônicos são particularmente preferidos os

éteres polioxi etileno alquil fenílicos, os éteres polioxi etileno alquil naftílicos e os copolímeros em bloco de polioxi etileno e polioxi propileno. Além disso, podem também ser usados tenso ativos aniónicos e não iônicos 5 fluorados e siliconados.

Dois ou mais dos tenso ativos acima podem ser usados em combinação. Como exemplo, pode ser preferida uma combinação de dois ou mais tenso ativos aniónicos, ou uma combinação de um tenso ativo aniónico e um tenso ativo não 10 iônico. A quantidade de tal tenso ativo não está especificamente limitada, porém é de preferência de 0,01 a 30 % em peso, mais preferivelmente de 0,05 a 20 % em peso.

De acordo com a presente invenção, a solução possui de preferência um pH entre 3 e 9, mais 15 preferivelmente entre 4,5 e 8,5, ainda mais preferivelmente entre 5 e 7. O pH da solução de goma é usualmente ajustado com um ácido mineral, um ácido orgânico, ou um sal inorgânico, em uma quantidade de 0,01 a 15 % em peso, de preferência de 0,02 a 10 % em peso. Os exemplos dos ácidos 20 minerais incluem o ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido metafosfórico. São usados especialmente ácidos orgânicos como agentes de controle de pH e como agentes dessensibilizantes. Os exemplos de ácidos orgânicos 25 incluem ácidos carboxílicos, ácidos sulfônicos, ácidos fosfônicos, ou sais de tais, por exemplo succinatos, fosfatos, fosfonatos, sulfatos e sulfonatos. Exemplos específicos dos ácidos orgânicos incluem o ácido cítrico, ácido acético, ácido oxálico, ácido malônico, ácido p-tolueno sulfônico, ácido tartárico, ácido málico, ácido

lático, ácido levulínico, ácido fítico, e ácido fosfônico orgânico.

A solução de goma de preferência compreende também um sal inorgânico. Os exemplos de sais inorgânicos incluem o nitrato de magnésio, fosfato monobásico de sódio, fosfato dibásico de sódio, sulfato de níquel, hexametafosfato de sódio e tripolifosfato de sódio. Um dihidrogeno fosfato de metal alcalino, tal como o KH_2PO_4 ou NaH_2PO_4 é preferido. Outros sais inorgânicos podem ser usados como agentes de inibição de corrosão, por exemplo o sulfato de magnésio ou o nitrato de zinco. O ácido mineral, o ácido orgânico, ou o sal inorgânico podem ser usados isoladamente ou em combinação com um ou mais deles.

De acordo com outra modalidade da presente invenção, a solução de goma como revelador no processamento da placa compreende de preferência uma mistura de um tenso ativo aniónico e um sal inorgânico. Em tal mistura, o tenso ativo aniónico é de preferência um tenso ativo aniónico com um grupo de ácido sulfônico, mais preferivelmente um sal de metal alcalino de um ácido sulfônico e éter difenílico mono ou dialquil substituído, e o sal inorgânico é de preferência um sal de fosfato mono ou dibásico, mais preferivelmente um dihidrogeno fosfato de metal alcalino, ainda mais preferivelmente o KH_2PO_4 ou NaH_2PO_4 .

De acordo com outra modalidade da presente invenção, a solução de goma compreendendo uma mistura de um tenso ativo aniónico e um sal inorgânico possui de preferência um pH entre 3 e 9, mais preferivelmente entre 4 e 8, ainda mais preferivelmente entre 5 e 7.

Além dos componentes acima, pode também estar presente na solução de goma um agente umectante, tal como o etileno glicol, propileno glicol, trietileno glicol, butileno glicol, hexileno glicol, dietileno glicol, 5 dipropileno glicol, dipropileno glicol, glicerina, trimetilol propano e diglicerina. O agente umectante pode ser usado isoladamente ou em combinação de um ou mais de tais. De um modo geral, o agente umectante acima mencionado é de preferência usado em uma quantidade de 1 a 25 % em 10 peso.

Além disso, pode estar presente na solução de goma um composto quelante. Íons de cálcio e outras impurezas contidos na água de diluição podem exercer efeitos adversos sobre a impressão, podendo causar a 15 contaminação da matéria impressa. Tal problema pode ser eliminado pela adição de um composto quelante à água de diluição. Os exemplos preferidos de tal composto quelante incluem ácidos fosfônicos orgânicos ou ácidos fosfono alcano tricarboxílicos. Exemplos específicos incluem os 20 sais de sódio ou potássio do ácido etileno diamino tetracético, ácido dietileno triamino pentacético, ácido trietileno tetramino hexacético, ácido hidroxi etil etileno diamino triacético, ácido nitrilo acético, ácido 1-hidroxi etano 1,1-difosfônico e ácido amino tri(metil fosfônico). 25 Além de tais sais de sódio ou potássio de tais agentes quelantes, são úteis sais orgânicos de amina. A quantidade a ser adicionada preferida de tal agente quelante fica entre 0,001 e 5 % em peso em relação à solução de goma na forma diluída.

Além disso, podem estar presentes na solução de goma um anti-séptico e um agente anti-espumante. Os exemplos do anti-séptico incluem o fenol, seus derivados, formalina, derivados de imidazola, dihidro acetato de 5 sódio, derivados de 4-isotiazolin-3-ona, benzo isotiazolin-3-ona, derivados de benztriazola, derivados de amidina guanidina , sais de amônio quaternários, derivados de piridina, derivados de quinolina, derivados de guanidina, diazina, derivados de triazola, derivados de oxazina e 10 oxazola. A quantidade preferida a ser adicionada de tal anti-séptico é tal que ela possa exercer um efeito estável sobre bactérias, fungos, leveduras, ou similares. Dependendo do tipo de bactérias, fungos e leveduras ela é de preferência de 0,01 a 4 % em peso em relação à solução de 15 goma na forma diluída. Além disso, de preferência, podem ser usados dois ou anti-sépticos em combinação para exercer um efeito anti-séptico sobre vários fungos e bactérias. O agente anti-espumante é de preferência um agente anti-espumante de silicone. Dentre tais agentes anti-espumantes, 20 pode ser usado um agente anti-espumante do tipo de dispersão por emulsão ou do tipo solubilizado. A quantidade apropriada a ser adicionada de tal agente anti-espumante é de 0,001 a 1,0 % em peso em relação a solução de goma na forma diluída.

25 Além dos componentes acima, um agente de receptividade de tinta pode estar presente na solução de goma caso desejado. Os exemplos de tal agente de receptividade incluem o óleo de terebintina, xileno, tolueno, heptanos inferiores, nafta solvente, querosene,

óleos minerais, hidrocarbonetos tais como uma fração de petróleo possuindo um ponto de ebulação de cerca de 120 °C a cerca de 250 °C, ftalatos de diésteres (por exemplo, ftalato de dibutila, ftalato de diheptila, ftalato de di-n-octila, ftalato de di(2-etil hexila), ftalato de dinonila, ftalato de didecila, ftalato de dilaurila, ftalato de butil benzila), ésteres alifáticos dibásicos (por exemplo, adipato de dioctila, glicol adipato de butila, azelato de dioctila, sebacato de dibutila, sebacato de di(2-etil hexila), sebacato de dioctila), triglicerídios epoxidados (por exemplo, óleo de soja epoxidado), éster fosfatos (por exemplo, fosfato de tricresila, fosfato de trioctila, fosfato de tris cloro etila), e plastificantes possuindo um ponto de solidificação de 15 °C ou menos e um ponto de ebulação de 300 °C ou mais na pressão atmosférica, tais como ésteres de benzoatos (por exemplo, benzoato de benzila). Os exemplos de outros solventes que podem ser usados em combinação com tais solventes incluem cetonas (por exemplo, a ciclohexanona), hidrocarbonetos halogenados (por exemplo, dicloreto de etileno), éteres de etileno glicol (por exemplo, éter etileno glico monometílico, éter etileno glicol monofenílico, éter etileno glicol monobutílico), ácidos alifáticos (por exemplo, ácido capróico, ácido enártico, ácido caprílico, ácido pelargônico, ácido cáprico, ácido undecílico, ácido láurico, ácido tridecílico, ácido mirístico, ácido pentadecílico, ácido palmítico, ácido heptadecílico, ácido esteárico, ácido nonadecânico, ácido aráquico, ácido behênico, ácido lignocérlico, ácido cerótico, ácido

heptacosanóico, ácido montânico, ácido melíssico, ácido lacérico, ácido isovalérlico) e ácidos alifáticos insaturados (por exemplo, ácido acrílico, ácido crotônico, ácido isocrotônico, ácido undecíclico, ácido olêico, ácido 5 elaiídico, ácido cetolêico, ácido erúcico, ácido butecídico, ácido sórbico, ácido linolêico, ácido linolênico, ácido araquidônico, ácido propiólico, ácido estearólico, ácido clupanodônico, ácido tarírico, ácido licânicos). Ele é de preferência um ácido alifático que é líquido em uma 10 temperatura de 50 °C, mais preferivelmente possui de 5 a 25 átomos de carbono, ainda mais preferivelmente possui de 8 a 21 átomos de carbono. O agente de receptividade de tinta pode ser usado isoladamente ou em combinação com um ou mais de tais. O agente de receptividade de tinta é de 15 preferência usado em uma quantidade de 0,01 a 10 % em peso, mais preferivelmente de 0,05 a 5 % em peso. O agente de receptividade de tinta acima pode estar presente na forma de uma emulsão óleo em água, ou pode ser solubilizado com a ajuda de um agente solubilizante.

20 A viscosidade da solução de goma pode por exemplo ser ajustada para um valor entre 1,7 e 5 mPa.s, pela adição de compostos elevadores da viscosidade, tais como um poli(óxido de etileno) ou poli(álcool vinílico), por exemplo possuindo um peso molecular entre 10^4 e 10^7 . Tais 25 compostos podem estar presentes em uma concentração de 0,01 a 10 g/l.

Uma goma de cura ou cozimento possui uma composição similar àquela acima descrita, com uma preferência adicional para compostos que não evaporem nas

temperaturas de cozimento usuais. As soluções de goma de cozimento ou soluções de gomagem de cozimento podem ser soluções aquosas de dodecil fenoxi benzeno disulfonato de sódio, ácido naftaleno sulfônico alquilado, difenil óxido de alquila sulfonado, ácido metíleno dinaftaleno sulfônico, etc. Outras soluções de gomagem contêm um componente de polímero hidrofílico e um componente de ácido orgânico. Mais outras soluções de gomagem de cozimento contêm o sal de potássio do ácido hidroxi etilideno difosfônico. Mais outras soluções de gomagem de cozimento contêm um composto de sulfo succinamato e ácido fosfórico.

O ângulo de contato entre a solução de goma de cozimento e a placa é de preferência reduzido pela adição de pelo menos um tenso ativo. Os tenso ativos preferidos são poliglicóis não iônicos e acrilatos de poliéster alifáticos perfluorados.

Em outra modalidade, as soluções de gomagem de cozimento compreendem (a) água, (b) pelo menos um polímero hidrofílico e (c) pelo menos um componente selecionado dentre o grupo constituído por ácidos orgânicos solúveis em água compreendendo pelo menos duas funções ácido e sendo selecionados dentre o grupo constituído por um ácido benzeno carboxílico, um ácido benzeno sulfônico, um ácido benzeno fosfônico, um ácido alcano fosfônico e sais de tais solúveis em água. Os compostos (b) e (c) acima mencionados que são dissolvidos na solução aquosa de acordo com a presente invenção são tais que eles não evaporam nas temperaturas costumeiras de cozimento. A camada protetora que é formada permanece solúvel em água, mesmo após o

cozimento, e pode ser prontamente removida sem danificar a placa de impressão.

O componente (b) compreende em particular os seguintes polímeros hidrofílicos: N-polivinil pirrolidona, 5 éter polivinil metílico, copolímeros contendo unidades de etileno e unidades de anidrido malêico, homopolímeros ou copolímeros contendo unidades de ácido vinil fosfônico, unidades de ácido vinil metil fosfínico e/ou unidades de ácido acrílico e/ou um polialquíleno glicol, tal como o 10 polietileno glicol.

O componente (c) compreende em particular: ácidos benzeno disulfônicos, ácidos benzeno policarboxílicos possuindo de 3 a 6 grupos carboxila, ácidos alcano difosfônicos possuindo de 1 a 3 átomos de carbono no grupo 15 alcano, ácidos alcano difosfônicos contendo grupos carboxila que possuem de 5 a 9 átomos de carbono no grupo alcano, e/ou um dos sais solúveis em água de tais ácidos (de preferência sais de metais alcalinos ou sais de amônio). Exemplos específicos do componente (c) incluem o 20 ácido benzeno 1,3-disulfônico, o ácido benzeno 1,2,4-tricarboxílico (ácido trimelítico), o ácido benzeno 1,2,4,5-tetracarboxílico (ácido piromelítico), o ácido benzeno hexacarboxílico (ácido melítico), o ácido metano difosfônico (difosfona metano), o ácido 4,4-difosfona 25 heptano 1,7-dióico (ácido 3,3-difosfona pimêico), e os sais de sódio de tais ácidos. Em outras modalidades, a solução de goma de cozimento pode conter adicionalmente ácidos hidroxi policarboxílicos, tais como o ácido cítrico e/ou seus sais, alcano dióis solúveis em água possuindo pelo

menos 4 átomos de carbono, tais como o 1,6-hexano diol, e
tenso ativos (de preferência tenso ativos aniónicos ou não
iônicos) tais como alquil aril sulfonatos, alquil fenol
éter sulfonatos, e um tenso ativo natural (por exemplo,
5 Saponin). Exemplos específicos de soluções de goma de
cozimento e ingredientes adequados e suas concentrações
podem ser encontrados por exemplo nos documentos EP-A 222
297, EP-A 1 025 992, DE-A 2 626 473 e US 4 786 581.

O suporte

10 Um suporte litográfico particularmente preferido
consiste de um suporte de alumínio anodizado e granulado
eletroquimicamente. A granulação e anodização de suporte de
alumínio são bem conhecidas. O ácido usado para a
granulação pode ser, por exemplo o ácido nítrico ou o ácido
15 sulfúrico. O ácido usado para a granulação compreende de
preferência cloreto de hidrogênio. Podem também ser usadas
misturas, por exemplo, de cloreto de hidrogênio e ácido
acético. É bem conhecida a relação entre os parâmetros de
granulação e anodização eletroquímicas, tais como a
20 voltagem dos eletrodos, natureza e concentração do
eletrólito ácido, ou consumo de energia, por um lado e a
qualidade litográfica obtida em termos de Ra e peso anódico
(g/m² de Al₂O₃ formado sobre a superfície de alumínio) por
outro. Mais detalhes sobre a relação entre vários
25 parâmetros de produção e o Ra e o peso anódico podem ser
encontrados, por exemplo, no artigo "Management of Change
in the Aluminum Printing Industry", de F. R Mayers,
publicado no ATB Metallurgie Journal, volume 42, Nº 1-2
(2002), página 69.

O suporte de alumínio anodizado pode ser submetido a um chamado tratamento pós-anódico para melhorar as propriedades hidrofílicas de sua superfície. Como exemplo, o suporte de alumínio pode ser siliconizado por 5 tratamento de sua superfície com uma solução de silicato de sódio em temperatura elevada, por exemplo a 95 °C. Alternativamente, pode ser aplicado um tratamento com fosfato, que envolve o tratamento da superfície de óxido de alumínio com uma solução de fosfato que pode também conter 10 um fluoreto inorgânico. Além disso, a superfície de óxido de alumínio pode ser rinsada com uma solução de ácido cítrico ou citrato. Tal tratamento pode ser efetuado na temperatura ambiente, ou pode ser efetuado em uma temperatura ligeiramente elevada de cerca de 30 a 50 °C. 15 Outro tratamento interessante envolve rinsar a superfície de óxido de alumínio com uma solução de bicarbonato. Mais ainda, a superfície de óxido de alumínio pode ser tratada com ácido polivinil fosfônico, ácido polivinil metil fosfônico, ésteres de ácido fosfórico do álcool 20 polivinílico, ácido polivinil sulfônico, ácido polivinil benzeno sulfônico, ésteres de ácido sulfúrico do álcool polivinílico, e acetais de álcoois polivinílicos formados por reação com um aldeído alifático sulfonado.

Outro tratamento pós-anódico útil pode ser 25 efetuado por meio de uma solução de ácido poliacrílico, ou um polímero compreendendo pelo menos 30 % em moles de unidades monoméricas de ácido acrílico, por exemplo o GLASCOL E15, um ácido poliacrílico, comercialmente disponível através da ALLIED COLLOIDS.

O suporte de alumínio granulado e anodizado pode ser um material semelhante a uma folha, tal como uma placa, ou pode ser um elemento cilíndrico, tal como um mangote que pode ser deslizado em torno de um cilindro de impressão de 5 uma prensa de impressão.

O suporte pode também ser um suporte flexível, que pode estar provido com uma camada hidrofílica, a seguir denominada como "camada base". O suporte flexível é, por exemplo, de papel, filme plástico, ou alumínio. Os exemplos 10 preferidos de filmes plásticos incluem filmes de poli(tereftalato de etileno), filmes de poli(naftalato de etileno), filmes de acetato de celulose, filmes de poliestireno, filmes de policarbonato, etc. O suporte de filme plástico pode ser opaco ou transparente.

A camada base é de preferência uma camada hidrofílica reticulada obtida a partir de um ligante hidrofílico reticulado por um agente de endurecimento tal como formaldeído, gioxal, poliisocianato, ou um tetralquil ortosilicato hidrolisado. Este último é particularmente 15 preferido. A espessura da camada base hidrofílica pode variar na faixa de 0,2 a 25 μm , sendo de preferência de 1 a 20 10 μm . Maiores detalhes sobre modalidades preferidas da camada base podem ser encontrados, por exemplo, no EP-A 1 025 992.

25 **O revestimento**

O revestimento sobre o suporte compreende pelo menos uma camada que consiste de uma composição foto polimerizável, que a seguir será também designada como "camada foto polimerizável". Tal revestimento pode também

compreender uma camada de barreira para oxigênio, a qual compreende um polímero solúvel em água ou expansível em água, sobre a camada foto polimerizável, tal camada de barreira sendo a seguir também designada como "camada superior" ou "overcoat", ou "camada de overcoat". O revestimento pode compreender também uma camada intermediária entre a camada foto polimerizável e o suporte.

A espessura do revestimento varia de preferência entre 0,4 e 10 g/m², mais preferivelmente entre 0,6 e 3 g/m².

A camada foto polimerizável possui uma espessura de revestimento variando de preferência entre 0,4 e 5,0 g/m², mais preferivelmente entre 0,5 e 3,0 g/m², ainda mais preferivelmente entre 0,6 e 2,2 g/m².

O composto promotor de adesão.

O composto promotor de adesão é um composto capaz de interagir com o suporte, de preferência um composto possuindo uma ligação etilénicamente insaturada polimerizável por adição e um grupo funcional capaz de interagir com o suporte, mais preferivelmente um grupo funcional capaz de interagir com um suporte de alumínio granulado e anodizado. O termo "interagir" deve ser entendido como qualquer tipo de reação ou processo químico e/ou físico pelo qual é formada uma ligação entre o grupo funcional e o suporte, a qual pode ser uma ligação covalente, uma ligação iônica, uma ligação complexa, uma ligação coordenada, ou uma ligação por ponte de hidrogênio, e que pode ser formada por um processo de adsorção, uma

reação química, uma reação ácido - base, uma reação de formação de complexo, ou uma reação de um grupo quelante ou um ligante. O composto promotor de adesão está presente na camada foto polimerizável e/ou em uma camada intermediária 5 entre a camada foto polimerizável e o suporte.

O composto promotor de adesão pode ser selecionado dentre pelo menos um dos compostos de baixo peso molecular ou compostos poliméricos descritos no EP-A 851 299, da linha 22 na página 3 à linha 1 na página 4, no 10 EP-A 1 500 498, do parágrafo [0023] na página 7, até o parágrafo [0052] na página 20, no EP-A 1 495 866, do parágrafo [0030] na página 5, ao parágrafo [0049] na página 11, no EP-A 1 091 251, do parágrafo [0014] na página 3 ao 15 parágrafo [0018] na página 20, e no EP-A 1 520 694, do parágrafo [0023] na página 6 até o parágrafo [0060] na página 19. Os compostos preferidos são aqueles que 20 compreendem um grupo fosfato ou fosfonato como o grupo funcional capaz de ser adsorvido sobre o suporte de alumínio e que compreendem uma ligação dupla etilênica polimerizável por adição, especialmente aqueles descritos 25 no EP-A 851 299, da linha 22 na página 3 à linha 1 na página 4, e no EP-A 1 500 498, do parágrafo [0023] na página 7, até o parágrafo [0052] na página 20. São também preferidos aqueles compostos que compreendem grupos trialquiloxi silana, a seguir também designados como grupos "trialcoxi silana", em que a alquila é de preferência metila ou etila, ou em que os grupos trialquiloxi silana estão pelo menos parcialmente hidrolisados a grupos silanol, como o grupo funcional capaz de ser adsorvido

sobre o suporte, especialmente agentes de acoplamento de silana possuindo um grupo reativo com ligação dupla etilénica polimerizável por adição, tal como descrito no EP-A 1 557 262 parágrafo [0279] na página 49 e no EP-A 1 5 495 866 parágrafo [0030] na página 5 ao parágrafo [0049] na página 11.

O composto promotor de adesão pode estar presente na camada foto polimerizável em uma quantidade variando entre 1 e 50 % em peso, de preferência entre 3 e 30 % em 10 peso, mais preferivelmente entre 5 e 20 % em peso dos componentes não voláteis da composição.

O composto promotor de adesão pode estar presente na camada intermediária em uma quantidade de pelo menos 50 % em peso, de preferência pelo menos 80 % em peso, mais 15 preferivelmente pelo menos 90 % em peso, ainda mais preferivelmente 100 % em peso dos componentes não voláteis da composição.

A camada intermediária opcional possui uma espessura de revestimento variando de preferência entre 20 0,001 e 1,5 g/m², mais preferivelmente entre 0,003 e 1,0 g/m², ainda mais preferivelmente entre 0,005 e 0,7 g/m².

O composto polimerizável e o iniciador de polimerização.

De acordo com uma modalidade da presente invenção, o monômero ou oligômero polimerizável é um 25 monômero ou oligômero compreendendo pelo menos um grupo funcional epóxi ou de éter vinílico e o iniciador é um gerador de ácido de Bronsted capaz de gerar um ácido livre; a seguir tal iniciador será também designado como "foto iniciador catiônico" ou "iniciador catiônico".

Os monômeros epóxi polifuncionais adequados incluem, por exemplo, o carboxilato de 3,4-epóxi ciclohexil metil 3,4-epóxi ciclohexano, o adipato de bis(3,4-epóxi ciclohetil metila), uma resina epóxi difuncional de bisfeno 5 epicloridrina e uma resina epóxi multifuncional de epicloridrina tetrafenilol etano.

Os foto iniciadores catiônicos adequados incluem, por exemplo, o hexaflúor antimoniato de triaril sulfônio, o hexaflúor fosfato de triaril sulfônio, o hexaflúor 10 antimoniato de diaril iodônio e s-triazina substituída com halalquila. Deve ser notado que a maioria dos iniciadores catiônicos são também iniciadores de radicais livres, pois, além de gerar o ácido de Bronsted, eles geram também radicais livres durante a foto ou termo decomposição.

15 De acordo com uma modalidade mais preferida da presente invenção, o monômero ou oligômero foto polimerizável é um composto etilenicamente insaturado, possuindo pelo menos um grupo terminal etilênico, a seguir também designado como "monômero polimerizável por radicais 20 livres", e o iniciador é um composto capaz de gerar radicais livres, opcionalmente na presença de um sensibilizador, quando da exposição; a seguir tal iniciador será também designado como um "iniciador por radicais livres".

25 Os monômeros polimerizáveis por radicais livres adequados incluem, por exemplo, monômeros multifuncionais de (met)acrilato (tais como ésteres de (met)acrilato de etileno glicol, trimetilol propano, pentaeritritol, etileno glicol etoxilado e trimetilol propano etoxilado,

(met)acrilato multifuncional uretaneado, e (met)acrilato epoxilado), e diacrilatos de amina oligoméricos. Os monômeros (met)acrílicos podem também possuir outra ligação dupla ou grupo epóxido além do grupo (met)acrilato. Os 5 monômeros de (met)acrilato podem também conter uma funcionalidade ácida (tal como de ácido carboxílico) ou básica (tal como de amina).

Qualquer iniciador de radicais livres capaz de gerar radicais livres diretamente ou na presença de um 10 sensibilizador quando exposto pode ser usado como um iniciador de radicais livres da presente invenção. Os iniciadores de radicais livres apropriados incluem, por exemplo, os derivados de acetofenona (tais como a 2,2-dimetoxi 2-fenil acetofenona e a 2-metil 1-[4-(metil tio) 15 fenil 2-morfolino propan-2-ona], benzofenona, benzila, cetocumarina (tais como a 3-benzoil 7-metoxi cumarina e a 7-metoxi cumarina), xantona, tioxantona, benzoína, ou uma antraquinona substituída com alquila; sais ônio (tais como o hexaflúor antimonato de diaril iodônio, triflato de 20 diaril iodônio, hexaflúor antimonato de (4-(2-hidroxi tetradeciloxi) fenil) fenil iodônio, hexaflúor fosfato de triaril sulfônio, p-tolueno sulfonato de triaril sulfônio, hexaflúor antimonato de (3-fenil propan-2-onil) triaril fosfônio, e hexaflúor fosfato de N-etoxi (2-metil) 25 piridínio, bem como sais ônio tal como descrito nas Patentes U.S. Nos 5 955 238, 6 037 098 e 5 629 354); sais de borato (tais como trifenil (n-butil) borato de tetrabutil amônio, trifenil (n-butil) borato de tetraetil amônio, tetrafenil borato de difenil iodônio, e trifenil

(n-butil) borato de trifenil sulfônio; e sais de borato tal como descrito nas Patentes U.S. Nós 6 232 038 e 6 218 076); s-triazinas substituídas com halo alquilas (tais como a 2,4-bis(tricloro metil) 6-(p-metoxi estiril) s-triazina, a 5 2,4-bis(tricloro metil) 6-(4-metoxi naft-1-il) s-triazina, a 2,4-bis(tricloro metil) 6-piperonil s-trizina, e a 2,4-bis(tricloro metil) 6-[(4-etoxi etilenoxi) fen-1-il] s-triazina; e s-triazinas tal como descrito nas Patentes U.S. Nós 5 955 238, 6 037 098, 6 010 824 e 5 629 354); e 10 titanoceno (bis(etano 9-2,4-ciclopentadien-1-il) bis[2,6-diflúor 3-(1H-pirrol-1-il) fenil] titânio). Os sais ônio, sais de borato e s-triazinas são os iniciadores de radicais livres preferidos. Os sais de diaril iodônio e triaril sulfônio são os saís ônio preferidos. Os sais de triaril 15 alquil boratos são os sais de borato preferidos. As s-triazinas substituídas com tricloro metila são as s-triazinas preferidas.

Os iniciadores de foto polimerização conhecidos podem ser usados na composição da presente invenção. Em uma 20 modalidade preferida da presente invenção, a composição foto polimerizável de acordo com a presente invenção compreende um composto de hexaril bis(imidazola) (HABI; dímero da triaril imidazola) como um iniciador de foto polimerização isoladamente ou em combinação com outros foto 25 iniciadores.

Um procedimento para a preparação de hexaril bis(imidazolas) está descrito na DE 1 470 154 e seu uso em composições foto polimerizáveis está documentado na EP 24 629, EP 107 792, US 4 410 621, EP 215 453 e DE 3 211 312.

Os derivados preferidos são, por exemplo, a 2,4,5,2',4',5'-hexafenil bis(imidazola), a 2,2'-bis(2-cloro fenil) 4,5,4',5'-tetrafenil bis(imidazola), a 2,2'-bis(2,4-dicloro fenil) 4,5,4',5'-tetrafenil bis(imidazola), a 2,2'-bis(2-5 cloro fenil) 4,5,4',5'-tetrakis(3-metoxi fenil) bis(imidazola), a 2,2'-bis(2-cloro fenil) 4,5,4',5'-tetrakis(3,4,5-trimetoxi fenil) bis(imidazola), a 2,2'-bis(2-cloro fenil) 4,4'-bis(3,4-dimetoxi fenil) bis(imidazola), a 2,2'-bis(2,6-dicloro fenil) 10 4,5,4',5'-tetrafenil bis(imidazola), a 2,2'-bis(2-nitro fenil) 4,5,4',5'-tetrafenil bis(imidazola), a 2,2'-di-o-tolil 4,5,4',5'-tetrafenil bis(imidazola), a 2,2'-bis(2- etoxi fenil) 4,5,4',5'-tetrafenil bis(imidazola), e a 2,2'-bis(2,6-diflúor fenil) 4,5,4',5'-tetrafenil bis(imidazola).
15 A quantidade do foto iniciador HABI varia tipicamente de 0,01 a 30 % em peso, de preferência de 0,5 a 20 % em peso, em relação ao peso total dos componentes não voláteis da composição foto polimerizável.

Uma sensibilidade muito elevada pode ser obtida 20 no contexto da presente invenção pela combinação de um alvejante óptico como sensibilizador e uma hexaril bis(imidazola) como foto iniciador.

Classes adequadas de foto iniciadores que não de compostos de hexaril bis(imidazola) incluem cetonas 25 aromáticas, sais ônio aromáticos, peróxidos orgânicos, tio compostos, compostos de ésteres de cetoiminas, compostos de borato, compostos azínio, compostos metallocênicos, compostos de éster ativos e compostos possuindo uma ligação carbono - halogênio, porém a composição de preferência

compreende um iniciador de foto polimerização que não contém boro, sendo particularmente que o iniciador de foto polimerização não contenha qualquer composto de boro. Vários exemplos específicos de foto iniciadores adequados para a presente invenção podem ser encontrados no documento EP-A 1 091 247. Outros iniciadores preferidos são as trihalo metil sulfonas.

De preferência, os compostos de hexaril bis(imidazola) e/ou compostos metalocénicos são usados isoladamente ou em combinação com outros foto iniciadores adequados, em particular com cetonas aromáticas, sais ônio aromáticos, peróxidos orgânicos, tio compostos, compostos de ésteres de cetoxtima, compostos azínio, compostos de ésteres ativos, ou compostos possuindo uma ligação carbono - halogênio.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, os compostos de hexaril bis(imidazola) perfazem mais do que 50 % em moles, de preferência pelo menos 80 % em moles e em particular pelo menos 90 % em moles de todos os foto iniciadores usados na composição foto polimerizável da presente invenção.

De acordo com outra modalidade da presente invenção, o monômero ou oligômero polimerizável pode ser uma combinação de um monômero ou oligômero compreendendo pelo menos um epóxi ou grupo funcional de éter vinílico e um composto etilenicamente insaturado polimerizável, possuindo pelo menos um grupo terminal etilênico, tal iniciador podendo ser uma combinação de um iniciador catiônico e um iniciador de radicais livres. Um monômero ou

oligômero compreendendo pelo menos um epóxi ou grupo funcional de éter vinílico e um composto etilenicamente insaturado polimerizável, possuindo pelo menos um grupo terminal etilênico podem ser o mesmo composto, em que o 5 composto contém tanto o grupo etilênico como o grupo epóxi ou de éter vinílico. Os exemplos de tais compostos incluem monômeros acrílicos epóxi funcionais, tais como o acrilato de glicidila. O iniciador de radicais livres e o iniciador catiônico podem ser o mesmo composto, caso o composto seja 10 capaz de gerar tanto radicais livres como ácidos livres. Os exemplos de tais compostos incluem vários sais ônio, tais como o hexaflúor antimoniato de diaril iodônio e s-triazinas tais como a 2,4-bis(tricloro metil) 6-[(4-etoxy etilenoxi) fen-1-il] s-triazina, que são capazes de gerar 15 tanto radicais livres como ácido livre na presença de um sensibilizador.

A camada foto polimerizável pode também compreender um monômero multifuncional. Pode também compreender um monômero multifuncional. Tal monômero contém 20 pelo menos dois grupos funcionais selecionados dentre um grupo etilenicamente insaturado e/ou um grupo de éter vinílico ou epóxi. Monômeros multifuncionais específicos para uso no revestimento de foto polímero estão descritos na US 6 410 205, US 5 049 479, EP 1 079 276, EP 1 369 232, 25 EP 1 369 231, EP 1 341 040, US 2003/0 124 460, EP 1 241 002, EP 1 288 720 e no livro referência que inclui as seguintes referências: Chemistry & Technology UV & EB formulation for coatings, inks & paints - volume 2 - Prepolymers and Reactive Diluents for UV & EB Curable

Formulations, por N. S. Allen, M. A. Johnson, P. K. T. Oldring, M. S. Salim - editado por P. K. T. Oldring, 1991 - ISBN 0 947798102. São particularmente preferidos monômeros multifuncionais de (met)acrilato de uretano, que podem ser usados isoladamente ou em combinação com outros monômeros multifuncionais de (met)acrilato.

A camada foto polimerizável pode também compreender um co-iniciador. Tipicamente, um co-iniciador é usado em combinação com um iniciador de radicais livres e/ou um iniciador catiônico. Co-iniciadores específicos para uso no revestimento de foto polímero estão descritos na 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 2003/0 124 460, EP 1 241 002, EP 1 288 720 e no livro referência que inclui as referências citadas: Chemistry & Technology UV & EB formulation for coatings, inks & paints - volume 3 - Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerisation, por K. K. Dietliker - editado por P. K. T. Oldring, 1991 - ISBN 0 947798161.

A camada foto polimerizável pode também compreender um inibidor. Inibidores específicos para uso no revestimento de foto polímero estão descritos na US 6 410 205, EP 1 288 720, e no pedido de patente não publicado EP-A 0 4 101 955, depositado em 6/5/2004.

25 **O ligante da camada foto polimerizável**

A camada foto polimerizável pode também compreender um ligante. O ligante pode ser selecionado dentre uma ampla gama de polímeros orgânicos. Podem também ser usadas composições de diferentes ligantes. Os ligantes

úteis incluem, por exemplo, polialquilenos clorados (em particular polietileno clorado e polipropileno clorado), ésteres alquilaicos ou ésteres alquenílicos de ácido polimetacrílico (em particular o poli(met) (acrilato de metila), o poli(met) (acrilato de etila), o poli(met) (acrilato de butila), o poli(met) (acrilato de isobutila), o poli(met) (acrilato de hexila), o poli(met) (acrilato de 2-etil hexila), e copolímeros de poli(met) (acrilato de alquila) de ésteres alquilaicos ou 10 ésteres alquenílicos de ácido acrílico com outros monômeros copolimerizáveis (em particular com (met)acrilonitrila, cloreto de vinila, cloreto de vinilideno, estireno e/ou butadieno), copolímeros de poli(cloreto de vinila) (PVC) / (met)acrilonitrila, copolímeros de poli(cloreto de vinilideno) (PVDC) / (met)acrilonitrila, poli(acetato de vinila), álcool polivinílico, polivinil pirrolidona, copolímeros de vinil pirrolidona ou vinil pirrolidona alquilada, poli(vinil caprolactama), copolímeros de vinil caprolactama, poli((met)acrilonitrila), copolímeros de 20 (met)acrilonitrila / estireno, copolímeros de (met)acrilamida / (met)acrilato de alquila, terpolímeros de (met)acrilonitrila / butadieno / estireno (ABS), poliestireno, poli(α -metil estireno), poliamidas, poliuretanos, poliésteres, metil celulose, etil celulose, 25 acetil celulose, hidroxi ($C_1 - C_4$)alquil celulose, carboxi metil celulose, poli(vinil formal) e poli(vinil butiral). São ligantes particularmente preferidos os polímeros possuindo como unidades monoméricas a vinil caprolactama, a vinil pirrolidona, ou a vinil pirrolidona alquilada. Os

polímeros de vinil pirrolidona alquilada podem ser obtidos por inserção de alfa olefinas na cadeia principal do polímero de vinil pirrolidona. Exemplos típicos de tais produtos incluem os polímeros Agrimer AL Graft 5 comercialmente disponíveis através da ISP. O comprimento do grupo de alquilação pode variar de C₄ a C₃₀. Outros ligantes úteis são ligantes contendo grupos carboxila, em particular copolímeros contendo unidades monoméricas de ácidos carboxílicos α,β -insaturados ou unidades monoméricas de 10 ácidos dicarboxílicos (de preferência ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido vinil acético, ácido malêico, ou ácido itacônico). O termo "copolímero" deve ser entendido no contexto da presente invenção como polímeros contendo unidades de pelo menos dois monômeros diferentes, 15 e portanto também terpolímeros e polímeros mistos superiores. Os exemplos específicos de copolímeros úteis incluem aqueles contendo unidades de ácido (met)acrílico e unidades de (met)acrilatos de alquila, (met)acrilatos de alila e/ou (met)acrilonitrila, bem como copolímeros 20 contendo unidades de ácido crotônico e unidades de (met)acrilatos de alquila e/ou (met)acrilonitrila e copolímeros de ácido vinil acético / (met)acrilato de alquila. São também adequados copolímeros contendo unidades de anidrido malêico, ou ésteres monoalquílicos de ácido 25 malêico. Dentre estes incluem-se, por exemplo, copolímeros contendo unidades de anidrido malêico e estireno, éteres ou ésteres insaturados, ou hidrocarbonetos alifáticos insaturados e os produtos de esterificação obtidos a partir de tais copolímeros. Outros ligantes adequados são produtos

que podem ser obtidos através da conversão de polímeros contendo hidroxila com anidridos dicarboxílicos intramoleculares. Outros ligantes úteis são os polímeros nos quais estão presentes grupos com átomos de hidrogênio 5 ácidos, alguns ou todos os quais são convertidos com isocianatos ativados. Os exemplos de tais polímeros incluem produtos obtidos por conversão de polímeros contendo hidroxila com sulfonil isocianatos alifáticos ou aromáticos, ou isocianatos de ácido fosfínico. São também 10 adequados polímeros com grupos hidroxila alifáticos ou aromáticos, por exemplo copolímeros contendo unidade de (met)acrilatos de hidroxi alquila, álcool alílico, hidroxi estireno, ou álcool vinílico, bem como resinas epóxi, contanto que eles portem um número suficiente de grupos OH 15 livres. Ligantes e ligantes reativos particularmente úteis estão descritos na EP 1 369 232, EP 1 369 231, EP 1 341 040, US 2003/0 124 460, EP 1 241 002, EP 1 288 720, US 6 027 857, US 6 171 735 e US 6 420 089.

Os polímeros orgânicos usados como ligantes 20 possuem um típico peso molecular médio Mw entre 600 e 700.000, de preferência entre 1.000 e 350.000. Também é dada preferência a polímeros possuindo um número de ácido entre 10 e 250, de preferência 20 a 200, ou um número de hidroxila entre 50 e 750, de preferência entre 100 e 500. A 25 quantidade de ligantes varia de um modo geral de 10 a 90 % em peso, de preferência 20 a 80 % em peso, em relação ao peso total dos componentes não voláteis da composição.

São também ligantes particularmente adequados os copolímeros de acetato de vinila e álcool vinílico,

compreendendo de preferência álcool vinílico em uma quantidade de 10 a 98 % em moles, mais preferivelmente entre 35 e 95 % em moles, ainda mais preferivelmente 40 e 75 % em moles; os melhores resultados são obtidos com 50 a 5 65 % em moles de álcool vinílico. O valor de éster, medido pelo método definido na DIN 53 401, dos copolímeros de acetato de vinila e álcool vinílico varia de preferência entre 25 e 700 mg KOH/g, mais preferivelmente entre 50 e 10 500 mg KOH/g, ainda mais preferivelmente entre 100 e 300 mg KOH/g. A viscosidade dos copolímeros de acetato de vinila e álcool vinílico é medida em uma solução aquosa a 4 % em peso a 20 °C, tal como definido na DIN 53 015, a viscosidade variando de preferência entre 3 e 60 mPa.s, mais preferivelmente entre 4 e 30 mPa.s, ainda mais 15 preferivelmente entre 5 e 25 mPa.s. O peso molecular médio, M_w, dos copolímeros de acetato de vinila e álcool vinílico varia de preferência entre 5.000 e 500.000 g/mol, mais preferivelmente entre 10.000 e 400.000 g/mol, ainda mais preferivelmente entre 15.000 e 250.000 g/mol. Outros 20 ligantes preferidos estão descritos na EP 152 819 B1, na página 2, linha 50, até a página 4, linha 20, e na EP 1 043 627 B1, no parágrafo [0013] na página 3.

Em outra modalidade, o ligante polimérico 25 comprehende uma cadeia principal hidrofóbica e grupos pendentes incluindo, por exemplo, um segmento hidrofílico de poli(óxido de alquíleno). O ligante polimérico pode também incluir grupos ciano pendentes ligados à cadeia principal hidrofóbica. Pode também ser empregada uma combinação de tais ligantes. De um modo geral, o ligante

polimérico é sólido na temperatura ambiente e é tipicamente um termoplástico não elastomérico. O ligante polimérico compreende regiões hidrofílicas e hidrofóbicas, o que é considerado importante para aumentar a diferenciação das 5 áreas expostas e não expostas por facilitar a capacidade de revelação. De um modo geral, o ligante polimérico é caracterizado por um peso molecular médio numérico (M_n) na faixa de cerca de 10.000 a 250.000, mais comumente na faixa de cerca de 25.000 a 200.000. A composição polimerizável 10 pode compreender partículas individuais do ligante polimérico. De preferência, as partículas individuais são partículas do ligante polimérico que estão suspensas na composição polimerizável. A presença de partículas individuais tende a promover a capacidade de revelação das 15 áreas não expostas. Exemplos específicos dos ligantes poliméricos de acordo com a presente modalidade estão descritos na US 6 899 994, na US 2004 / 0 260 050, US 2005/0 003 285, US 2005/0 170 286 e na US 2005 0 123 853. além do ligante polimérico da presente modalidade, a camada 20 de imageamento pode opcionalmente compreender um ou mais co-ligantes. Os co-ligantes típicos são polímeros solúveis em água ou dispersáveis em água, tais como derivados de celulose, álcool polivinílico, ácido poliacrílico, ácido poli(met)acrílico, polivinil pirrolidona, polilactetos, 25 ácido polivinil fosfônico, copolímeros sintéticos tais como o copolímero de um (met)acrilato de alcoxi polietileno glicol. Exemplos específicos de co-ligantes estão descritos na US 2004/0 260 050, US 2005/0 003 285 e US 2005/0 123 853. Os precursores de placa de impressão, cuja camada de

imageamento compreende um ligante e opcionalmente um co-ligante de acordo com a presente modalidade, estão descritos em maiores detalhes na US 2004/0 260 050, US 2005/0 003 285 e US 2005/0 123 853, compreendem 5 opcionalmente um revestimento superior e uma camada intermediária.

Tenso ativo

Vários tenso ativos podem ser adicionados à camada foto polimerizável para permitir ou aumentar a 10 capacidade de revelação do precursor com uma solução de goma. Podem ser usados tanto tenso ativos poliméricos como de pequenas moléculas. São preferidos os tenso ativos não iônicos. Os tenso ativos não iônicos preferidos são polímeros e oligômeros contendo um ou mais segmentos de 15 poliéter (tais como polietileno glicol, polipropileno glicol e um copolímero de etileno glicol e propileno glicol). Os exemplos de tenso ativos não iônicos preferidos incluem copolímeros em bloco de propileno glicol e etileno glicol (também denominado como copolímero em blocos de 20 óxido de propileno e óxido de etileno); oligômeros de acrilato etoxilados ou propoxilados, e alquil fenóis polietoxilados e álcoois graxos polietoxilados. O tenso ativo não iônico é de preferência adicionado em uma 25 quantidade variando entre 0,1 e 30 % em peso do revestimento, mais preferivelmente entre 0,5 e 20 % e ainda mais preferivelmente entre 1 e 15 %.

Sensibilizador

A composição foto curável pode também compreender um sensibilizador. São sensibilizadores altamente

preferidos os sensibilizadores que absorvem luz violeta, possuindo um espectro de absorção entre 350 nm e 450 nm, de preferência entre 370 nm e 420 nm, mais preferivelmente entre 390 nm e 415 nm. Sensibilizadores particularmente preferidos estão descritos na EP 1 349 006, parágrafos [0007] a [0009], no EP-A 3 103 499, depositado em 22/09/2003, e no WO 2004/047 930, incluindo as referências citadas em tais pedidos de patente. Outros sensibilizadores altamente preferidos são os corantes absorvedores de luz infravermelho, possuindo um espectro de absorção entre 750 nm e 1300 nm, de preferência entre 780 nm e 1200 nm, mais preferivelmente entre 800 nm e 1100 nm. São sensibilizadores particularmente preferidos os corantes de heptametino ciano, especialmente os corantes descritos na EP 1 359 008, parágrafos [0030] a [0032]. Outros sensibilizadores preferidos incluem sensibilizadores absorvedores de luz azul, verde, ou vermelha, possuindo um espectro de absorção entre 450 nm e 750 nm. Os sensibilizadores úteis podem ser selecionados dentre os corantes sensibilizadores descritos nas 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 2003/0 124 460, EP 1 241 002 e EP 1 288 720.

Corante

A camada foto polimerizável ou outra camada do revestimento podem também conter um corante. O corante pode estar presente na camada foto polimerizável ou em uma camada separada abaixo ou acima da camada foto polimerizável. Após o processamento com uma solução de goma, pelo menos parte do corante permanece sobre as áreas

de revestimento endurecidas e uma imagem visível pode ser produzida sobre o suporte através da remoção do revestimento, incluindo o corante, nas áreas não expostas no processamento por goma.

5 O corante pode ser um corante ou um pigmento. Um corante ou pigmento pode ser usado como um colorante quando a camada, contendo o corante o pigmento, for corado para o olho humano.

O colorante pode ser um pigmento. Podem ser
10 usados vários tipos de pigmentos, tais como pigmentos orgânicos, pigmentos inorgânicos, negro de fumo, pigmentos metálicos em pó e pigmentos fluorescentes. São preferidos os pigmentos orgânicos.

Exemplos específicos de pigmento orgânicos
15 incluem 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
20 dicetopirrolo pirrola, pigmentos de perinona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de antraquinona, pigmentos de tioendigo, pigmentos de benzimidazolona, pigmentos de isoindolinona, pigmentos deazometina e azo pigmentos.

Os exemplos específicos de pigmentos que podem
25 ser usados como colorantes incluem os seguintes (aqui CI constitui uma abreviação para "Color Index" / índice de cor; por pigmento de cor azul entenda-se um pigmento que aparenta ser azul para o olho humano; os outros pigmentos coloridos devem ser considerados da mesma forma):

Pigmentos de cor azul que incluem o CI pigmento azul 1, o
CI pigmento azul 2, o CI pigmento azul 3, o CI pigmento
azul 15, o CI pigmento azul 4, o CI pigmento azul 34, o CI
pigmento azul 16, o CI pigmento azul 22, o CI pigmento azul
5 60 e similares, bem como o CI azul VAT 4, o CI azul VAT 60
e similares;

Pigmentos de cor vermelha que incluem o CI pigmento
vermelho 5, o CI pigmento vermelho 7, o CI pigmento
vermelho 12, o CI pigmento vermelho 48 (CA) , o CI pigmento
10 vermelho 48 (MN) , o CI pigmento vermelho 122, o CI
pigmento vermelho 123, o CI pigmento vermelho 168, o CI
pigmento vermelho 184, o CI pigmento vermelho 202 e o CI
pigmento vermelho 209;

Pigmentos de cor amarela que incluem o CI pigmento amarelo
15 1, o CI pigmento amarelo 2, o CI pigmento amarelo 3, o CI
pigmento amarelo 12, o CI pigmento amarelo 13, o CI
pigmento amarelo 14C, o CI pigmento amarelo 16, o CI
pigmento amarelo 17, o CI pigmento amarelo 73, o CI
pigmento amarelo 74, o CI pigmento amarelo 75, o CI
20 pigmento amarelo 83, o CI pigmento amarelo 93, o CI
pigmento amarelo 95, o CI pigmento amarelo 97, o CI
pigmento amarelo 98, o CI pigmento amarelo 109, o CI
pigmento amarelo 110, o CI pigmento amarelo 114, o CI
pigmento amarelo 128, o CI pigmento amarelo 129, o CI
25 pigmento amarelo 138, o CI pigmento amarelo 150, o CI
pigmento amarelo 151, o CI pigmento amarelo 154, o CI
pigmento amarelo 155, o CI pigmento amarelo 180 e o CI
pigmento amarelo 185;

Pigmentos de cor laranja que incluem o CI pigmento laranja 36, o CI pigmento laranja 43 e uma mistura de tais pigmentos;

5 Pigmentos de cor verde que incluem o CI pigmento verde 7, o CI pigmento verde 36 e uma mistura de tais pigmentos;

Pigmentos de cor preta que incluem aqueles fabricados pela Mitsubishi Chemical Corporation, por exemplo o Nº 2300, o Nº 900, o MCF 88, o Nº 33, o Nº 40, o Nº 45, o Nº 52, o MA 8, o MA 100 e o Nº 2200 B;

10 Aqueles fabricados pela Columbian Carbon Co., Ltd., por exemplo, o Raven 5750, o Raven 5250, o Raven 5000, o Raven 3500, o Raven 1255 e o Raven 700;

Aqueles fabricados pela Cabot Corporation, por exemplo, o Regal 400 R, o Regal 330 R, o Regal 660 R, o Mogul L, o 15 Monarch 700, o Monarch 800, o Monarch 880, o Monarch 900, o Monarch 1000, o Monarch 1100, o Monarch 1300 e o Monarch 1400; e

Aqueles fabricados pela Degussa, por exemplo, o Color Black FW 1, o Color Black FW 2, o Color Black FW 2 V, o Color 20 Black FW 18, o Color Black FW 200, o Color Black S 150, o Color Black S 160, o Color Black S 170, o Printex U, o Printex V, o Printex 140 U, o Special Black 6, o Special Black 5, o Special Black 4A e o Special Black 4.

Podem também ser usados como colorante outros 25 tipos de pigmentos, tais como pigmentos marrons, pigmentos violeta, pigmentos fluorescentes e pigmentos de pós metálicos. Os pigmentos como colorantes podem ser usados isoladamente, ou na forma de uma mistura de dois ou mais pigmentos.

São preferidos os pigmento de cor azul, incluindo pigmentos violeta.

Os pigmentos podem ser usados com ou sem serem submetidos a tratamento superficial das partículas de 5 pigmento. De preferência, os pigmentos são submetidos a tratamento de superfície. Os métodos para tratamento de superfície incluem métodos para aplicação de um revestimento superficial de resina, métodos para aplicação de tenso ativos, e métodos para ligação de um material 10 reativo (por exemplo, um agente de acoplamento de silana, um composto epóxi, poliisocianato, ou similar) à superfície do pigmento. Exemplos adequados de pigmentos com tratamento de superfície incluem os pigmentos modificados descritos no WO 02/04 210. Especificamente, na presente invenção são 15 preferidos como colorantes os pigmentos de cor azul modificados descritos no WO 02/04 210.

Os pigmentos possuem um tamanho de partículas que é de preferência menor do que 10 μm , mais preferivelmente menor do que 5 μm e especialmente menor do que 3 μm . O 20 método para dispersar os pigmentos pode ser qualquer método de dispersão que seja usado para a produção de tinta, tonalizador / toner, ou similares. As máquinas de dispersão incluem um dispersador ultra-sônico, um moinho de areia, um triturador por atrito, um moinho de esferas, um super 25 moinho, um moinho de bolar, um hélice, um dispensador, um moinho KD, um moinho coloidal, um Dynatron, um moinho de três roletes e um amassador Z. Os detalhes destes estão descritos em "Latest Pigment Applied Technology" (CMC Publications, publicado em 1986).

Um agente de dispersão pode ser omitido na preparação de dispersões dos chamados pigmento auto dispersantes. Exemplos específicos de pigmentos auto dispersantes incluem pigmentos que são submetidos a um tratamento de superfície de tal forma que a superfície do pigmento fique compatível com o líquido de dispersão. Exemplos típicos de pigmentos auto dispersantes em um meio aquoso incluem pigmentos que possuem grupos iônicos ou ionizáveis, ou cadeias de polioxietileno acopladas à superfície das partículas. Os exemplos de grupos iônicos ou ionizáveis incluem grupos ácidos ou sais de tais, tais como grupos de ácido carboxílico, ácido sulfônico, ácido fosfórico, ou ácido fosfônico, e sais de metais alcalinos de tais ácidos. Exemplos adequados de pigmentos auto dispersantes estão descritos no WO 02/04 210, sendo estes preferidos na presente invenção. São preferidos os pigmentos auto dispersantes de cor azul do WO 02/04 210.

Tipicamente, a quantidade de pigmento no revestimento pode estar na faixa de cerca de 0,005 g/m² a 2 g/m², de preferência cerca de 0,007 g/m² a 0,5 g/m², mais preferivelmente cerca de 0,01 g/m² a 0,20 g/m², ainda mais preferivelmente cerca de 0,01 g/m² a 0,1 g/m².

O colorante pode também ser um corante. Quaisquer corantes conhecidos, tais como corantes comercialmente disponíveis, ou os corantes descritos, por exemplo, no "Dye Handbook" (editado pela Organic Synthetic Chemistry Association, publicado em 1970), que são coloridos para o olho humano, podem ser usados como o colorante no revestimento foto polimerizável. Os exemplos específicos de

tais incluem azo corantes, azo corantes de sais complexos de metais, azo corantes de pirazolona, corantes de antraquinona, corantes de ftalocianina, corantes de carboiônio, corantes de quinonimina, corantes de metina e similares. São preferidos os corantes de ftalocianina. Os corantes adequados são corantes orgânicos formadores de sais, podendo ser selecionados dentre corantes solúveis em óleos e corantes básicos. Os exemplos específicos de tais incluem (aqui CI é uma abreviação de Color Index): Oil 10 Yellow 101, Oil Yellow 103, Oil Pink 312, Oil Green BG, Oil Blue GOS, Oil Blue 603, Oil Black BY, Oil Black BS, Oil Black T-505, Victoria Pure Blue, Crystal Violet (CI 42555), Methyl Violet (CI 42535), Ethyl Violet, Rhodamine B (CI 415170B), Malachite Green (CI 42000), Methylene Blue (CI 52015). Além destes, podem ser usados como colorantes os corantes descritos na GB 2 192 729.

Tipicamente, a quantidade de corante no revestimento pode estar na faixa de cerca de 0,005 g/m² a 2 g/m², de preferência cerca de 0,007 g/m² a 0,5 g/m², mais 20 preferivelmente cerca de 0,01 g/m² a 0,2 g/m², ainda mais preferivelmente cerca de 0,01 g/m² a 0,1 g/m².

Agente de impressão externa (printing-out)

A camada foto polimerizável ou outra camada do revestimento podem também compreender um agente de 25 impressão extarna ou "printing-out", isto é, um composto que é capaz de modificar a cor do revestimento quando da exposição. Após a exposição do precursor à imagem, pode ser produzida uma imagem visível, a seguir também designada como uma "imagem print-out" ou "imagem de impressão

externa". O agente de impressão externa pode ser um composto tal como descrito no EP A 1 491 356, parágrafos [0116] a [0119] nas páginas 19 e 20, e no US 2005/8 971, parágrafos [0168] a [0172] na página 17. os agentes de impressão externa preferidos incluem os compostos descritos no pedido PCT não publicado PCT/EP 2005/053 141, depositado em 1º de julho de 2005, da linha 1, página 9 à linha 27, página 20. São mais preferidos os corantes IR, tal como descrito no pedido de patente não publicado EP 05 105 440.1, depositado em 21 de junho de 2005, da linha 32, página 5, à linha 9, página 32.

O contraste

O contraste da imagem formada após a exposição à imagem e o processamento com uma solução de goma é definido como a diferença entre a densidade óptica na área exposta e a densidade óptica na área não exposta, sendo tal contraste de preferência tão alto quanto possível. Isto permite ao usuário final determinar imediatamente se o precursor já foi ou não exposto e processado com uma solução de goma, distinguir as diferentes seleções de cor, e inspecionar a qualidade da imagem sobre o precursor de placa tratado.

O contraste aumenta com a elevação da densidade óptica na área exposta e/ou com a redução da densidade óptica nas áreas não expostas. A densidade óptica na área exposta pode se elevar com a quantidade e coeficiente de extinção do corante remanescente nas áreas expostas e com a intensidade da cor formada pelo agente de impressão externa. Nas áreas não expostas é preferido que a quantidade de colorante seja tão baixa quanto possível. A

densidade óptica pode ser medida em termos de refletância por um densitômetro óptico equipado com vários filtros (por exemplo, ciano, magenta, amarelo). A diferença de densidade óptica entre a área exposta e a área não exposta possui de 5 preferência um valor de pelo menos 0,3, mais preferivelmente pelo menos 0,4, ainda mais preferivelmente pelo menos 0,5. Não existe qualquer limite superior específico para o valor do contraste, porém o contraste não é tipicamente maior do que 3,0, ou mesmo não maior do que 10 2,0. Para a obtenção de um bom contraste visual para um observador humano, o tipo de cor do colorante também pode ser importante. As cores preferidas para o colorante são as cores ciano ou azul, isto é, por cor azul deve ser entendida uma cor que aparenta ser azul para o olho humano.

15 **A camada de topo / superior**

O revestimento pode incluir uma camada superior que atua como uma camada de barreira para oxigênio, a seguir designada como uma "camada de overcoat" ou "camada de sobre-revestimento", ou simplesmente "overcoat". Os 20 ligantes preferidos que podem ser usados na camada de topo incluem o álcool polivinílico e os polímeros descritos no EP A 3 103 498, depositado em 22/09/2003, na US 6 410 205 e na EP 1 288 720, incluindo as referências citadas em tais patentes e pedidos de patente. O ligante favorito para a 25 camada de topo é o álcool polivinílico. O álcool polivinílico terá de preferência um grau de hidrólise variando entre 74 % em moles e 99 % em moles. O peso molecular médio ponderal do álcool polivinílico pode ser medido através da viscosidade de uma solução aquosa a 4 %

em peso, a 20 °C, tal como definido na DIN 53 015, tal valor de viscosidade variando de preferência entre 3 e 26, mais preferivelmente entre 3 e 15, ainda mais preferivelmente entre 3 e 10.

5 A espessura do revestimento da camada de topo fica de preferência entre 0,25 e 1,75 g/m², mais preferivelmente entre 0,25 e 1,3 g/m², ainda mais preferivelmente entre 0,25 e 1,0 g/m². Em uma modalidade mais preferida da presente invenção, a camada de topo 10 possui uma espessura de revestimento entre 0,25 e 1,75 g/m² e compreende um álcool polivinílico possuindo um grau de hidrólise variando entre 74 % em moles e 99 % em moles, e um valor de viscosidade tal como definido acima variando entre 3 e 26.

15 Em uma modalidade preferida, a composição e a espessura da camada de topo são otimizadas de modo a se obter uma elevada sensibilidade, uma boa estabilidade à luz do dia e menor ou nenhuma formação de sedimentos durante o processamento. Para reduzir os sedimentos, a camada de topo 20 compreende menos álcool polivinílico, o álcool polivinílico possuindo um peso molecular mais baixo, de preferência um valor de viscosidade abaixo de 26, mais preferivelmente abaixo de 10, e uma espessura tão baixa quanto possível, porém acima de 0,25 g/m². Para melhorar a sensibilidade, é 25 desejada uma boa barreira ao oxigênio, usando-se um álcool polivinílico com um elevado grau de hidrólise, de preferência 88 a 98 %, e uma maior espessura da camada de topo. Para melhorar a estabilidade à luz do dia, é desejada pequena penetração de oxigênio, o que se obtém pelo uso de

uma barreira de oxigênio com propriedade de barreira de oxigênio reduzida, de preferência pelo uso de uma menor espessura da camada de topo e com um álcool polivinílico possuindo um grau de hidrólise mais baixo. Dado um bom equilíbrio de tais elementos, pode ser obtida uma propriedade otimizada para o precursor,

A camada de topo pode também compreender um componente selecionado a partir dos compostos da solução de goma acima descritos.

10 **Exposição**

A etapa de exposição à imagem é efetuada fora da prensa em um *platesetter*, isto é, um equipamento de exposição adequado para expor o precursor à imagem por meio de um laser, tal como um diodo de laser, com emissão em torno de 830 nm, um laser NdYAG, com emissão em torno de 1060 nm, um laser violeta, com emissão em torno de 400 nm, ou um laser de gás, tal como um laser de Ar, ou por meio de uma exposição a UV digital modulada, por exemplo por meio de dispositivos digitais de espelhos, ou por meio de uma exposição convencional em contato com uma máscara. Em uma modalidade preferida da presente invenção, o precursor é exposto à imagem por meio de um laser emitindo luz IR ou luz violeta.

Pré-aquecimento

Após tal etapa de exposição à imagem, o precursor é aquecido em uma unidade de pré-aquecimento para promover ou acelerar a reação de polimerização e/ou reticulação. Tal etapa de pré-aquecimento é efetuada dentro de um período de tempo menor que 10 minutos, de preferência menor que 5

minutos, mais preferivelmente menor que 1 minuto, ainda mais preferivelmente o pré-aquecimento é efetuado imediatamente após a exposição à imagem, isto é, dentro de menos que 30 segundos. Não há qualquer limite de tempo 5 antes que o aquecimento possa começar, porém o precursor é aquecido tão logo possível após a exposição, usualmente após alguns segundos, para transporte da placa para a unidade de pré-aquecimento e início do processo de aquecimento. Nesta etapa de aquecimento o precursor é 10 aquecido a uma temperatura de preferência de 80 °C a 150 °C e durante um tempo de residência de preferência de 5 segundos a 1 minuto. A unidade de pré-aquecimento estará de preferência provida com elementos de aquecimento tais como lâmpadas IR, lâmpadas UV, ar aquecido, um rolete ou 15 cilindro metálico aquecido, etc.

Lavagem

Após a etapa de pré-aquecimento, e antes da etapa de revelação por goma, o precursor pode ser lavado em uma estação ou posto de pré-lavagem, em que pelo menos parte da 20 camada de topo pode ser removida por meio de um líquido de lavagem, isto é, água ou uma solução aquosa, fornecido ao revestimento do precursor. O líquido de lavagem é de preferência água, mais preferivelmente água potável.

O termo "aquosa" inclui a água ou misturas de 25 água com solventes orgânicos miscíveis em água, tais como álcoois, por exemplo o metanol, o etanol, o 2-propanol, o butanol, o álcool isoamílico, o octanol, o álcool cetílico, etc., glicóis, por exemplo o etileno glicol, a glicerina, a N-metil pirrolidona, o metoxi propanol, e cetonas, por

exemplo a 2-propanona e a 2-butanona, etc. O solvente orgânico miscível com água pode estar presente em tais misturas em no máximo 50 % em peso, de preferência menos que 20 % em peso, mais preferivelmente menos que 10 % em 5 peso, ainda mais preferivelmente nenhum solvente orgânico estará presente na solução aquosa. A solução aquosa pode conter também um composto solubilizado ou dispersado em água ou em uma mistura de água e um solvente miscível com a água. Tais compostos podem ser selecionados dentre os 10 compostos da solução de goma tal como acima descrito.

O líquido de lavagem usado nesta etapa possui de preferência uma temperatura variando entre 15 °C e 85 °C, mais preferivelmente entre 18 °C e 65 °C, ainda mais preferivelmente entre 20 °C e 55 °C.

15 A estação de pré-lavagem pode compreender pelo menos uma unidade de pré-lavagem em que o líquido de lavagem é aplicado ao precursor por uma técnica de borrifamento, jateamento, imersão, ou revestimento, incluindo revestimento por rotação, revestimento por 20 cilindros, revestimento em fenda, ou revestimento por rotogravura, ou por esfregamento com um coxim impregnado ou por derramento do líquido, seja manualmente ou em um equipamento automático. São preferidas as técnicas de borrifamento, jateamento, imersão ou revestimento.

25 Um exemplo de um bico de borrifamento que pode ser usado na técnica de borrifamento consiste de um bico de borrifamento auxiliado por ar do tipo SUJ1, comercialmente disponível através da Spraying Systems Belgium, de Bruxelas. O bico de borrifamento pode ser montado a uma

distância de 50 mm a 200 mm entre o bico e o substrato receptor. A vazão da solução de borrifamento pode ser ajustada para 7 ml/min. Durante o processo de borrifamento, pode ser usada uma pressão de ar na faixa de $4,80 \times 10^5$ Pa no cabeçote de borrifamento. Tal camada pode ser seca durante o processo de borrifamento e/ou após o processo de borrifamento. Os exemplos típicos de bicos de jato que podem ser usados na técnica de jateamento incluem bicos de jato de tinta e bicos de jato de válvula.

Pelo menos uma das unidades de pré-lavagem pode estar provida com um rolete para esfregar e/ou escovar o revestimento enquanto o líquido de lavagem é aplicado ao revestimento.

O líquido de lavagem usado na etapa de pré-lavagem pode ser coletado em um tanque e o líquido de lavagem utilizado várias vezes. O líquido de lavagem pode ser reposto pela adição de água e/ou solução aquosa fresca ao tanque da unidade de pré-lavagem. A água ou solução aquosa frescas são respectivamente água ou solução aquosa que não foram usadas antes para lavagem de um precursor. Como alternativa, o líquido de lavagem pode ser usado apenas uma vez, isto é, somente água fresca ou solução aquosa fresca são aplicadas ao revestimento, de preferência por uma técnica de borrifamento ou jateamento. De preferência, é usada água potável nesta alternativa.

A estação de pré-lavagem pode compreender duas ou mais unidades de pré-lavagem, de preferência duas ou três unidades de pré-lavagem.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, a estação de pré-lavagem compreende uma primeira e uma segunda unidade de pré-lavagem em que o precursor é primeiramente lavado na primeira unidade de pré-lavagem e 5 subseqüentemente lavado na segunda unidade de pré-lavagem. O precursor pode ser primeiramente lavado na primeira unidade de pré-lavagem com líquido de lavagem que foi usado na segunda unidade de pré-lavagem e, subseqüentemente, lavado na segunda unidade de pré-lavagem com água fresca ou 10 solução aquosa fresca, de preferência por uma técnica de borrifamento ou jateamento. Como alternativa, as primeira e segunda unidades de pré-lavagem possuem de preferência a configuração de um sistema em cascata, em que o líquido de lavagem usado para lavagem do precursor na primeira e 15 segunda unidades de pré-lavagem está respectivamente presente em um primeiro e um segundo tanque, e em que o líquido de lavagem do segundo tanque transborda para o primeiro tanque quando água fresca ou solução aquosa fresca são adicionadas à segunda unidade de pré-lavagem.

20 Em outra modalidade da presente invenção, a estação de pré-lavagem pode incluir uma primeira, uma segunda e uma terceira unidade de pré-lavagem, em que o precursor é primeiramente lavado na primeira unidade de pré-lavagem, subseqüentemente na segunda unidade de pré- 25 lavagem e finalmente na terceira unidade de pré-lavagem. O precursor pode ser primeiramente lavado na primeira unidade de pré-lavagem com líquido de lavagem que foi usado na segunda unidade de pré-lavagem, subseqüentemente lavado na segunda unidade de pré-lavagem com líquido de lavagem que

foi usado na terceira unidade de pré-lavagem e finalmente lavado na terceira unidade de pré-lavagem com água fresca ou solução aquosa fresca, de preferência por uma técnica de borrifamento ou jateamento. Como alternativa, as primeira, 5 segunda e terceira unidades de pré-lavagem possuem de preferência a configuração de um sistema em cascata, em que os líquidos de lavagem usados para lavagem do precursor nas primeira, segunda e terceira unidade de pré-lavagem estão respectivamente presentes em um primeiro, segundo e 10 terceiro tanque, e em que o líquido do terceiro tanque transborda para o segundo tanque quando água fresca ou solução aquosa fresca é adicionada na terceira unidade de pré-lavagem e o líquido de lavagem do segundo tanque transborda para o primeiro tanque.

15 Em outra modalidade da presente invenção, o líquido de lavagem usado em cada uma das unidades de pré-lavagem pode também ser regenerado através da remoção de materiais insolúveis presentes no líquido de lavagem. A presença de materiais insolúveis no líquido de lavagem pode 20 ter sido causada por várias razões, por exemplo pela lavagem de um revestimento contendo pigmento, por evaporação de solvente ou água do líquido de lavagem, ou por sedimentação, coagulação, ou floculação de componentes no líquido de lavagem. O material insolúvel pode ser 25 removido por várias técnicas, tais como por filtração, ultracentrifugação, ou decantação. Um equipamento adequado para descarte de uma solução de despejo, tal como o líquido de lavagem da presente invenção está descrito no EP A 747 773. O equipamento pode estar conectado ao tanque de uma

unidade de pré-lavagem para regenerar o líquido de lavagem usado por circulação do líquido de lavagem através de um filtro ou membrana de filtro. O líquido de lavagem pode ser circulado pelo filtro ou membrana de filtro continuamente, 5 periodicamente, ou durante o tempo de lavagem, ou a circulação ser regulada pela medição da turbidez ou transparência (isto é, transmissão óptica) do líquido de lavagem, a circulação sendo iniciada quando a turbidez supera um valor máximo e é sustada quando for alcançado um 10 valor inferior. Os valores de turbidez superior e inferior podem ser escolhidos com relação ao grau desejado de purificação, de um modo geral a transmissão óptica do líquido de lavagem não é inferior a 50 % do seu valor no início, de preferência não menor do que 80 %, mais 15 preferivelmente não menor do que 95 %.

Na presente invenção, pelo menos parte da camada de topo, quando presente, pode ser removida na etapa de lavagem, de preferência mais de 50 % da camada de topo sendo removida, mais preferivelmente mais de 80 %, ainda 20 mais preferivelmente mais de 95 %. De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, a camada foto polimerizável não é substancialmente extraída ou solubilizada na etapa de lavagem, pelo que o líquido de lavagem usado na etapa de lavagem não contém componentes da 25 camada foto polimerizável em uma concentração menor do que 2 % em peso, mais preferivelmente menor que 1 % em peso, de tais ingredientes da camada foto polimerizável, ainda mais preferivelmente menos que 0,5 % em peso. Os componentes da camada foto polimerizável que são de preferência omitidos

tanto quanto possível no líquido de lavagem são o monômero polimerizável, o monômero multifuncional, o iniciador, o inibidor e/ou o sensibilizador.

Processamento por goma

5 Após a etapa de aquecimento na unidade de pré-aquecimento, ou, quando está presente uma etapa de lavagem, após a etapa de lavagem, o precursor é revelado em uma estação de gomagem através da aplicação de uma solução de goma ao revestimento do precursor, desse modo removendo do 10 suporte as áreas não expostas da camada foto polimerizável e gomando a placa / chapa em uma única etapa. A estação de gomagem compreende pelo menos uma unidade de gomagem, em que a goma é aplicada ao precursor por meio de uma técnica de borrifamento, jateamento, imersão, ou revestimento, ou 15 por esfregamento com um coxim ou "boneca" impregnada ou por derramamento, seja manualmente ou em um equipamento automático.

Um exemplo de um bico de borrifamento que pode ser usado na técnica de borrifamento consiste de um bico de 20 borrifamento auxiliado por ar do tipo SUJ1, comercialmente disponível através da Spraying Systems Belgium, de Bruxelas. O bico de borrifamento pode ser montado a uma distância de 50 mm a 200 mm entre o bico e o substrato receptor. A vazão da solução de borrifamento pode ser 25 ajustada para 7 ml/min. Durante o processo de borrifamento, pode ser usada uma pressão de ar na faixa de $4,80 \times 10^5$ Pa no cabeçote de borrifamento. Tal camada pode ser seca durante o processo de borrifamento e/ou após o processo de borrifamento. Os exemplos típicos de bicos de jato que

podem ser usados na técnica de jateamento incluem bicos de jato de tinta e bicos de jato de válvula.

Pelo menos uma das unidades de gomagem pode estar provida com pelo menos um rolete para esfregar e/ou escovar 5 o revestimento enquanto a goma é aplicada ao revestimento. A goma usada na etapa de revelação pode ser coletada em um tanque e a goma utilizada várias vezes. A goma pode ser repostada pela adição de uma solução de reposição ao tanque da unidade de gomagem. Como alternativa, a solução de goma 10 pode ser usada apenas uma vez, isto é, somente a solução de goma inicial é aplicada ao revestimento, de preferência por uma técnica de borrifamento ou jateamento. A solução de goma inicial é uma solução de goma que não foi usada para revelação de um precursor e que possui a mesma composição 15 que a solução de goma usada no início da revelação.

A solução de reposição consiste de uma solução que pode ser selecionada dentre uma solução de goma inicial, uma solução de goma concentrada, uma solução de goma diluída, uma solução de um tenso ativo não iônico, 20 água, uma solução de um tampão possuindo um pH variando entre 4 e 7, ou uma goma de cozimento. Uma solução de goma diluída ou concentrada consiste de uma solução compreendendo respectivamente uma concentração mais baixa 25 ou mais elevada de aditivos de goma tal como definido acima. Uma solução de goma concentrada pode ser adicionada como a solução de reposição quando a concentração de produtos ativos estiver abaixo de um nível desejado na solução de goma. Uma solução de goma diluída ou água pode ser usada quando a concentração de produtos ativos esteja

acima de um nível desejado na solução de goma, ou quando a viscosidade da solução de goma se eleve, ou quando o volume da solução de goma esteja abaixo de um nível desejado, por exemplo devido à evaporação do solvente ou água. Uma solução de um tenso ativo não iônico, ou uma solução de um tampão, podem ser adicionadas quando a solução de goma necessite uma concentração mais elevada de um tenso ativo, ou quando o pH da solução de goma deva ser controlado em um valor de pH desejado, ou em um valor de pH desejado em uma faixa de dois valores de pH, por exemplo entre 4 e 7.

A adição de solução de reposição, isto é, o tipo e a quantidade de solução de reposição, pode ser regulada pela medição de pelo menos um dentre os seguintes parâmetros: o número e a área do precursor de chapa revelado, o período de tempo de revelação, o volume em cada unidade de gomagem (níveis mínimo e máximo), a viscosidade (ou aumento da viscosidade) da solução de goma, o pH (ou mudança de pH) da solução de goma, a densidade (ou aumento da densidade) da solução de goma e a condutividade (ou aumento da condutividade) da solução de goma, ou uma combinação de pelo menos dois destes. A densidade (ou elevação da densidade) da solução de goma pode ser medida por meio de um densitômetro PAAR.

A solução de goma usada nesta etapa possui de preferência uma temperatura variando entre 15 °C e 85 °C, mais preferivelmente entre 18 °C e 65 °C, ainda mais preferivelmente entre 20 °C e 55 °C.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, a estação de gomagem compreende uma primeira e uma segunda

unidades de gomagem, em que o precursor é primeiramente revelado na primeira unidade de gomagem e subseqüentemente revelado na segunda unidade de gomagem. O precursor pode ser primeiramente revelado na primeira unidade de gomagem 5 com uma solução de goma que foi usada na segunda unidade de gomagem e, subseqüentemente, revelado na segunda unidade de gomagem com solução de goma inicial, de preferência por meio de uma técnica de borrifamento ou jateamento. Como alternativa, as primeira e segunda unidades de gomagem 10 possuem de preferência a configuração de um sistema em cascata, em que a solução de goma usada para revelar o precursor nas primeira e segunda unidades de gomagem está de preferência presente em um primeiro e um segundo tanques, e em que a solução de goma do segundo tanque 15 transborda para o primeiro tanque quando solução de reposição for adicionada à segunda unidade de gomagem. Opcionalmente, também pode ser adicionada à primeira unidade de gomagem uma solução de reposição, tal solução de reposição podendo ser a mesma ou outra solução de reposição 20 que aquela adicionada à segunda unidade de gomagem, por exemplo uma solução de goma diluída, uma solução de um tenso ativo não iônico, ou água podem ser adicionadas como reposição à primeira unidade de gomagem.

Em outra modalidade da presente invenção, a 25 estação de gomagem compreende uma primeira, uma segunda e uma terceira unidades de gomagem, em que o precursor é primeiramente revelado na primeira unidade de gomagem, subseqüentemente na segunda unidade de gomagem e finalmente na terceira unidade de gomagem. O precursor pode ser

primeiramente revelado na primeira unidade de gomagem com solução de goma que foi usada na segunda unidade de gomagem, subseqüentemente revelado na segunda unidade de gomagem com solução de goma que foi usada na terceira unidade de gomagem, e finalmente revelado na terceira unidade de gomagem com solução de goma inicial, de preferência por meio de uma técnica de borrifamento ou jateamento. Como alternativa, as primeira, segunda e terceira unidades de possuem de preferência a configuração de um sistema em cascata, em que a solução de goma usada para revelação do precursor nas primeira, segunda e terceira unidades de gomagem está respectivamente presente em um primeiro, segundo e terceiro tanque, e em que a solução de goma do terceiro tanque transborda para o segundo tanque quando solução de reposição é adicionada na terceira unidade de gomagem e a solução de goma do segundo tanque transborda para o primeiro tanque. Opcionalmente, pode também ser adicionada uma solução de reposição às segunda e/ou terceira unidades de gomagem, tal solução de reposição podendo ser a mesma ou outra solução de reposição daquela adicionada à terceira unidade de gomagem, por exemplo uma solução de goma diluída, uma solução de um tenso ativo não iônico, ou água podem ser adicionadas como reposição à segunda ou primeira unidades de gomagem. Em outra opção, podem também ser adicionadas duas soluções de reposição diferentes a uma unidade de gomagem, por exemplo uma solução de goma inicial e água.

Em outra modalidade da presente invenção, a solução de goma usada em cada uma das unidades de gomagem

pode ser regenerada pela remoção de materiais insolúveis presentes na solução de goma de uma unidade de gomagem. A presença de materiais insolúveis na solução de goma pode ter sido causada por várias razões, por exemplo pela revelação de um revestimento contendo pigmento, por evaporação de solvente ou água da solução de goma, ou por sedimentação, coagulação, ou flocação de componentes na solução de goma. O material insolúvel pode ser removido continuamente ou em batelada, por meio de várias técnicas, tais como por filtração, ultra-filtração, centrifugação, ou decantação. Um equipamento adequado para descarte de uma solução de revelação de despejo, tal como a solução de goma da presente invenção está descrito no EP A 747 773. O equipamento pode estar conectado ao tanque de uma unidade de gomagem para regenerar a solução de goma usada por circulação da solução de goma através de um filtro ou membrana de filtro. A solução de goma pode ser circulada pelo filtro ou membrana de filtro continuamente, periodicamente, ou durante o tempo de revelação, ou a circulação ser regulada pela medição da turbidez ou transparência (isto é, transmissão óptica) da solução de goma, a circulação sendo iniciada quando a turbidez supera um valor superior e sustada quando for alcançado um valor inferior. Os valores de turbidez superior e inferior podem ser escolhidos com relação ao grau desejado de purificação, de um modo geral a transmissão óptica da solução de goma não é inferior a 50 % do seu valor no início, de preferência não menor do que 80 %, mais preferivelmente não menor do que 95 %.

Secagem

De acordo com outra modalidade da presente invenção, a placa / chapa pode ser seca após a etapa de processamento por goma em uma unidade de secagem. Em uma modalidade preferida, a chapa é seca por aquecimento da placa na unidade de secagem, a qual pode conter pelo menos um elemento de aquecimento selecionado dentre uma lâmpada IR, uma lâmpada UV, um cilindro de metal aquecido, ou ar aquecido. Em uma modalidade preferida da presente invenção, a chapa é seca por meio de ar aquecido, tal como conhecido na seção de secagem de uma máquina de revelação clássica.

Cozimento

De acordo com outra modalidade da presente invenção, a chapa pode ser aquecida em uma unidade de cozimento ou cura, opcionalmente após a secagem da chapa. Em uma modalidade preferida da presente invenção, quando a chapa é aquecida em uma unidade de cozimento, o precursor é revelado através do uso de uma goma de cozimento e a solução de goma é de preferência reposta através da adição de uma goma de cozimento de reposição. Tal goma de cozimento de reposição consiste de uma solução que pode ser selecionada dentre uma goma de cozimento inicial, isto é, uma solução possuindo a mesma composição que a goma de cozimento usada no início da revelação, uma goma de cozimento concentrada, ou uma goma de cozimento diluída, isto é, uma solução possuindo uma concentração de aditivos respectivamente maior ou menor do que a goma de cozimento inicial, e água.

A unidade de cozimento pode conter pelo menos um elemento de aquecimento selecionado dentre uma lâmpada IR, uma lâmpada UV, um cilindro de metal aquecido, ou ar aquecido. A chapa é de preferência aquecida na unidade de cozimento a uma temperatura acima de 150 °C e menor do que a temperatura de decomposição do revestimento, mais preferivelmente entre 200 °C e 295 °C, ainda mais preferivelmente entre 250 °C e 290 °C. Um tempo de aquecimento mais longo é usualmente utilizado quando for usada uma temperatura de aquecimento mais baixa, e um tempo de aquecimento mais curto utilizado quando for usada uma temperatura de aquecimento mais elevada. A chapa é de preferência aquecida durante um período de tempo abaixo de 10 minutos, mais preferivelmente menos do que 5 minutos, ainda mais preferivelmente menos de 2 minutos.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, a chapa é aquecida pelo método descrito no EP A 1 506 854. Em outra modalidade preferida da presente invenção, a chapa é aquecida pelo método descrito no WO 2005/015 318.

Em outra modalidade da presente invenção, a etapa de secagem e a etapa de aquecimento podem ser combinadas em uma única etapa, em que a chapa, após a etapa de revelação por goma, é seca e aquecida em uma estação integrada de secagem / cozimento.

25 **Equipamento único**

De acordo com outra modalidade da presente invenção, a unidade de pré-aquecimento e a unidade de gomagem podem estar acopladas entre si por meio de dispositivos mecânicos de transporte de placa / chapa. A

unidade de gomagem pode também estar acoplada por meio de dispositivos mecânicos de transporte de placa / chapa à unidade de secagem. A estação de secagem pode também estar acoplada por meio de dispositivos mecânicos de transporte de placa / chapa à unidade de cozimento. A unidade de gomagem pode também estar acoplada por meio de dispositivos mecânicos de transporte de placa / chapa à unidade integrada de secagem - cozimento.

De acordo com mais outra modalidade preferida da 10 presente invenção, a unidade de pré-aquecimento, acoplada à unidade de gomagem, pode estar acoplada ao platesetter por meio de dispositivos mecânicos de transporte de placa / chapa em que o precursor é protegido contra a luz ambiente.

EXEMPLOS

15 Preparação de suporte de alumínio S-1.

Uma folha ou lâmina de alumínio com espessura de 0,3 mm foi desengraxada por borrifamento com uma solução aquosa contendo 26 g/l de hidróxido de sódio a 65 °C por 2 segundos e rinsada com água deionizada por 1,5 segundos. A 20 folha foi a seguir eletroquimicamente granulada durante 10 segundos usando-se uma corrente alternada em uma solução aquosa contendo 15 g/l de ácido clorídrico, 15 g/l de íons SO_4^{2-} e 5 g/l de íons Al^{3+} a uma temperatura de 37 °C e uma densidade de corrente de cerca de 100 A/dm². A folha de 25 alumínio passou a seguir por limpeza cáustica com uma solução aquosa contendo 5,5 g/l de hidróxido de sódio a 36 °C por 2 segundos e rinsada com água deionizada por 2 segundos. A folha foi subseqüentemente submetida a oxidação anódica durante 15 segundos em uma solução aquosa contendo

145 g/l de ácido sulfúrico a uma temperatura de 50 °C e uma densidade de corrente de 17 A/dm², a seguir lavada com água deionizada por 11 segundos e pós-tratada por 3 segundos por borrifamento de uma solução contendo 2,2 g/l de ácido 5 polivinil fosfônico a 70 °C, rinsada com água deionizada por 1 segundo e seca a 120 °C por 5 segundos.

O suporte assim obtido era caracterizado por uma aspereza de superfície, Ra, de 0,35 a 0,4 µm, medida com o interferômetro NT1100, e possuía um peso anódico de 3,0 10 g/m².

Preparação de suporte de alumínio S-2.

A preparação deste suporte é efetuada da mesma forma descrita para o suporte S-1, com a exceção de que a camada de ácido polivinil fosfônico é parcialmente removida 15 por tratamento com PD91, uma solução reveladora alcalina de base aquosa, comercialmente disponível através da Agfa-Gevaert, seguido por lavagem com água.

Preparação da camada foto sensível P-1.

As composições de revestimento para a camada foto 20 sensível P-1 foi preparada por mistura dos ingredientes especificados na Tabela 2. A solução resultante foi revestida sobre um suporte. Após o revestimento, a placa foi seca por um minuto a 120 °C em uma estufa com circulação. A quantidade aplicada resultante foi de 1,20 25 g/m².

Tabela 2: Composições das soluções da camada foto sensível

Composição / ingredientes	P-1
Koma 30 (1), g	138,20
FST 426R (2), g	8,82

Mono Z1620 (3), g	93,13
Heliogene Blue D7490 (4), g	55,97
DISB (5), g	2,92
HABI (6), g	4,42
MBT (7), g	0,20
Hostanox 03 (8), g	0,34
Edaplan LA411 (9), g	0,68
Dowanol PM (10), g	526,39
Butanona, g	1,69,92

(1) Koma 30 é um copolímero de vinil butiral, álcool vinílico e acetato de vinila, esterificado com ácido trimelítico, 13,9 % em peso, comercialmente disponível através da Clariant;

5 (2) O FST 426R é uma solução em 2-butanona contendo 88,2 % em peso de um produto de reação de 1 mol de diisocianato de 2,2,4-trimetil hexametileno e 2 moles de metacrilato de hidroxi etila (viscosidade de 3,30 mm²/s a 25 °C);

10 (3) O Mono Z1620 é uma solução em 2-butanona contendo 30,1 % em peso de um produto de reação de 1 mol de diisocianato de hexametileno, 1 mol de metacrilato de 2-hidroxi etila e 0,5 mol de 2-(2-hidroxi etil) piperidina (viscosidade de 1,7 mm²/s a 25 °C);

15 (4) O Heliogene Blue D7490 é uma dispersão (9,9 % em peso, viscosidade de 7,0 mm²/s a 25 °C), marca comercial da BASF, tal como definido na EP 1 072 956;

(5) DISB é o 1,4-di[3,5-dimetoxi 4-isobutoxi estiril] benzeno;

- (6) HABI é a 2,2'-bis(2-cloro fenil) 4,4',5,5'-tetrafenil 1,2-bis(imidazola);
- (7) MBT é a 2-mercaptop benzo tiazola;
- (8) O Hostanox 03 é um antioxidante fenólico,
- 5 comercialmente disponível através da Clariant;
- (9) O Edaplan LA411 é um tenso ativo (solução a 10 % em peso em Dowanol PM®, marca comercial da Dow Chemical Company) obtido através da Munzing Chemie;
- (10) O Dowanol PM é o éter monometílico de propileno glicol, marca comercial da Dow Chemical Company.

Preparação da camada de overcoat OC-1.

Sobre a camada foto sensível foi aplicada uma solução em água com a composição definida na Tabela 3, sendo seca a 110 °C por 2 minutos. O overcoat OC-1 protetor 15 assim formado possuía uma espessura seca de 1 g/m².

Tabela 3: composição da solução de overcoat.

Componente	OC-1
Álcool polivinílico parcialmente hidrolisado (grau de hidrólise de 88 %, viscosidade de 4 mPa.s em uma solução a 4 % em peso a 20 °C), g	9,73
Álcool polivinílico parcialmente hidrolisado (grau de hidrólise de 88 %, viscosidade de 8 mPa.s em uma solução a 4 % em peso a 20 °C), g	4,25
Álcool polivinílico completamente hidrolisado (grau de hidrólise de 98 %, viscosidade de 6 mPa.s em uma solução a 4 % em peso a 20 °C), g	8,50
Acticide LA1206 (1), g	0,05
Lupasol P (2), g	0,23

Lutensol A8 (3), g	0,22
Água, g	977,03

- (1) O Acticide LA1206 é um biocida, comercialmente disponível através da Thor;
- (2) O Lupasol P é uma solução a 50 % em peso de uma polietileno imina em água, comercialmente disponível através da BASF;
- (3) O Lutensol A8 (90 % em peso) é um agente tenso ativo, comercialmente disponível através da BASF.

Preparação da chapa de impressão.

O precursor foi imageado com uma energia de 25 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ em um dispositivo *platesetter* violeta Advantage DL3850 (capacidade de endereçamento: 1270 dpi).

Foi efetuado um pré-aquecimento na seção de pré-aquecimento de um VSP-85 (velocidade de percurso = 1,2 m/min, temperatura da placa = 110 °C). O tempo entre o final da exposição e o início do tratamento de pré-aquecimento foi variado: 0,5, 1, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos.

Após o pré-aquecimento as placas de impressão foram reveladas na seção de revelação de um VSP-85 em uma solução da goma 1 a 25 °C, a 1,2 m/min).

A goma 1 é uma solução preparada como se segue:

Em 750 g de água deionizada foram adicionados:

100 ml de Dowfax 3B2 (comercialmente disponível através da Dow Chemical);

25 31,25 g de sal dissódico do ácido 1,3-benzeno disulfônico (disponível através da Riedel de Haan);

31,25 ml de Versa TL77 (um ácido poliestireno sulfônico disponível através da Alco Chemical);

10,4 g de citrato trissódico dihidratado;

2 ml de Acticide LA1206 (um biocida da Thor);

5 2,08 g de Polyox WSRN-750 (disponível através da Union Carbide);

sob agitação, sendo adicionada água deionizada até 1000 g.

O pH ficou entre 7,2 e 7,8

as placas de impressão foram avaliadas por 10 inspeção da reprodução em destaque de um raster de 110 lpi.

Na Tabela 4 os ponto % mínimos que estavam perfeitamente ou quase perfeitamente visíveis na placa de impressão são apresentados como uma função do tempo entre o final da exposição e o início do pré-aquecimento (Δ tempo, min).

15 Tabela 4: reprodução de destaque em função do Δ tempo

Δ tempo, min	Reprodução de destaque, 110 lpi, %
0,5	3
1	3
5	3
10	4
15	5
30	6
60	6

Pela Tabela 4 fica claro que um tempo crescente entre o final da exposição e o início do pré-aquecimento (Δ tempo) resulta em uma redução da reprodução de destaque.

Quando o Δ tempo está entre 0,5 e 5 minutos, um padrão de 3 % de pontos é ainda visível na placa de impressão após o processamento. Quando o Δ tempo chega a 30 ou 60 minutos, o padrão de 3 % de pontos (e mesmo os padrões de 4 e 5 % de 5 pontos) não são mais visíveis.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a produção de uma placa para impressão litográfica **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende as etapas de:

5 (a) fornecer um precursor de placa de impressão litográfica compreendendo:

(i) um suporte que possui uma superfície hidrofílica ou que está provido com uma camada hidrofílica,

10 (ii) um revestimento sobre o suporte, compreendendo uma camada foto polimerizável e, opcionalmente, uma camada intermediária entre a camada foto polimerizável e o suporte, em que a camada foto polimerizável compreende um composto polimerizável, um iniciador de polimerização e um ligante;

15 (b) expor o revestimento a uma imagem por um laser violeta, com emissão em torno de 400 nm ou um laser que emite luz infravermelha, em um *platesetter*;

20 (c) aquecer o precursor em uma unidade de pré-aquecimento dentro de um período de tempo menor do que 10 minutos após a etapa (b);

25 (d) tratar o precursor em uma unidade ou estação de gomagem, compreendendo pelo menos uma unidade de gomagem, pelo qual uma solução de goma é aplicada ao precursor, desse modo removendo do suporte áreas não expostas da camada foto polimerizável e gomando a placa em uma única etapa,

em que a solução de goma possui um valor de pH variando entre 3 e 9.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o período de tempo é menor do que 5 minutos.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, 5 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o período de tempo é menor do que 1 minuto.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, na etapa (c), o precursor é aquecido na unidade de pré-10 aquecimento a uma temperatura variando entre 80 °C e 150 °C.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, na etapa (c), o precursor é aquecido na unidade de pré-15 aquecimento durante um tempo de residência variando entre 5 segundos e 1 minuto.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a unidade de pré-aquecimento está provida com um elemento 20 de aquecimento.

7. Método, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o elemento de aquecimento é uma lâmpada IR, uma lâmpada UV, ar aquecido, ou um cilindro de metal aquecido.

25 8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a unidade de pré-aquecimento está acoplada à unidade de gomagem por dispositivos mecânicos de transporte de placa.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a unidade de pré-aquecimento está acoplada ao *platesetter* por dispositivos mecânicos de transporte de placa, em que o 5 precursor é protegido contra a luz ambiente.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a unidade de pré-aquecimento está acoplada à unidade de gomagem por dispositivos mecânicos de transporte de placa e 10 a unidade de pré-aquecimento está também acoplada ao *platesetter* por dispositivos mecânicos de transporte de placa, em que o precursor é protegido contra a luz ambiente.