



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 334 254**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06114475 .4**

96 Fecha de presentación : **24.05.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1859936**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.11.2007**

54

Título: **Método para la fabricación de una plancha de impresión litográfica.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**08.03.2010**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**08.03.2010**

73

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

72

Inventor/es: **Andriessen, Hieronymus;**  
**Van Aert, Hubertus;**  
**Vermeersch, Joan y**  
**Lezy, Steven**

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 334 254 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Método para la fabricación de una plancha de impresión litográfica.

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para la fabricación de una plancha de impresión litográfica.

**Antecedentes de la invención**

10 Las prensas de impresión litográfica emplean lo que se denomina una copia maestra de impresión como por ejemplo una plancha de impresión que se monta sobre un cilindro de la prensa de impresión. La copia maestra lleva una imagen litográfica en su superficie y se obtiene así una copia impresa al aplicar tinta sobre dicha imagen y transferir después la tinta desde la copia maestra al material receptor, que suele ser típicamente papel. Según el modo convencional, 15 denominado impresión litográfica en "húmedo", se suministran tanto la tinta como una solución acuosa de mojado (también llamado líquido de mojado) a la imagen litográfica que consiste en zonas oleófilas (o hidrófobas, es decir, que aceptan la tinta y repelen el agua) y áreas hidrófilas (u oleófilas, es decir, que aceptan el agua y repelen la tinta). En la llamada impresión driográfica, la imagen litográfica consiste en áreas que aceptan la tinta y abhesiva de tinta (que repelen la tinta) y durante la impresión driográfica solamente se suministra la tinta a la copia maestra.

20 Las copias maestras de impresión se obtienen generalmente por exposición como imagen y procesado de un material de formación de imagen denominado precursor de plancha. Además de los conocidos materiales fotosensibles, las llamadas planchas presensibilizadas que son adecuadas para la exposición de contacto de UV a través de una máscara de película, también se ha extendido mucho el uso de precursores de plancha de impresión termosensibles en el final de la década de 1990. Dichos materiales térmicos ofrecen la ventaja de una estabilidad de luz diurna y se utilizan 25 especialmente en el denominado método de ordenador a plancha en el que se expone directamente el precursor de plancha, es decir, sin el uso de una máscara de película. Se expone el material a calor o a luz de infrarrojo y el calor generado dispara un proceso (físico)-químico, como ablación, polimerización, insolubilización por reticulación de un polímero, solubilización inducida por calor, o coagulación de partículas de un látex de polímero termoplástico.

30 Las planchas térmicas más populares forman una imagen a través de una diferencia de solubilidad inducida por calor en un agente de revelado alcalino entre las zonas expuestas y no expuestas del recubrimiento. El recubrimiento comprende típicamente un agente de unión oleófilo, v.g., una resina fenólica, que cuyo índice de disolución en el agente de revelado o bien se reduce (proceso negativo) o bien se aumenta (proceso positivo), a través de la exposición como 35 imagen. Durante el procesado, el diferencial de solubilidad lleva a la eliminación de las áreas del recubrimiento sin imagen (sin impresión), revelando de este modo el soporte hidrófilo, al mismo tiempo que las áreas del recubrimiento con imagen (impresión) permanecen sobre el soporte. Los típicos ejemplos de estas planchas se describen v.g., en EP-As 625.728; 823.327; 825.927; 864.420; 894.622 y 901.902. Los modos de realización del proceso en negativo de dichos materiales térmicos requiere a menudo una etapa de pre-calentamiento entre la exposición y el revelado, tal 40 como se describe, v.g., en EP-A- 625.728.

Los precursores de plancha de proceso en negativo que no requieren una etapa de precalentamiento pueden contener una capa de registro de imagen que funciona por coalescencia de partículas inducida por calor de un látex de polímero termoplástico, tal como se describe, v.g., en EP-As 770.494; 770.495; 770.496 y 770.497. Estas patentes describen un 45 método para fabricar una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de (1) exposición como imagen de un elemento de imagen que comprende partículas de polímero termoplásticas hidrófobas dispersadas en un agente de unión hidrófilo y un compuesto capaz de convertir la luz en calor y (2) revelado del elemento expuesto como imagen por aplicación de una solución de mojado y/o tinta.

50 En EP-A 849.091 se describe un precursor de plancha de impresión que comprende partículas termoplásticas hidrófobas que tienen un tamaño de partícula medio comprendido entre 40 nm y 150 nm y una polidispersibilidad de menos de 0,2.

55 En EP-A 1.342.568 se describe un método para fabricar una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de (1) exposición como imagen de un elemento de imagen que comprende partículas de polímero termoplásticas hidrófobas dispersadas en un agente de unión hidrófilo y un compuesto capaz de convertir luz en calor y (2) revelado del elemento expuesto como imagen por aplicación de una solución de goma eliminado de este modo las áreas no expuestas de la capa del soporte.

60 En WO 2006/037716 se describe un método para preparar una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de (1) la exposición como imagen de un elemento de imagen que comprende partículas de polímero termoplásticas hidrófobas dispersadas en un agente de unión hidrófilo y un compuesto capaz de convertir la luz en calor y (2) revelado del elemento expuesto como imagen por aplicación de una solución de goma, eliminado de este modo las áreas no expuestas del recubrimiento del soporte y que se caracteriza por un tamaño de partícula medio de las 65 partículas de polímero termoplástico comprendido entre 40 nm y 63 nm y siendo la cantidad de partículas de polímero termoplástico hidrófobo más de un 70% y menos de 85% en peso, en relación con la capa de registro de imagen. La cantidad de colorante de absorción de infrarrojo, que se denominará en adelante colorante IR, utilizado en la presente invención es preferiblemente más de 6% en peso en relación con la capa de registro de la imagen.

## ES 2 334 254 T3

En EP-A 1.614.538 se describe un precursor de plancha de impresión litográfica de proceso en negativo que comprende un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto de una capa hidrófila y un recubrimiento provisto encima, comprendiendo la capa una capa de registro de imagen que comprende partículas de polímero termoplásticas hidrófobas y un agente de unión hidrófilo, que se caracteriza porque las partículas de polímero termoplásticas hidrófobas tienen un tamaño de partícula medio dentro del intervalo de 45 nm a 63 nm, y porque la cantidad de las partículas de polímero termoplásticas hidrófobas en la capa de registro de imagen es al menos 70% en peso en relación con la capa de registro de imagen. La cantidad de colorante IR utilizado en esta invención es preferiblemente más de un 6%, siendo sobre todo preferible más de 8% en peso, en relación con la capa de registro de imagen.

En EP-A- 1.614.539 y EP-A 1.614.540 se describe un método para obtener una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de (1) exposición como imagen de un elemento de imagen según la descripción de EP-A 1.614.538 y (2) revelado del elemento expuesto como imagen por aplicación de una solución acuosa alcalina.

En EP-A 1.564.020 se describe una plancha de impresión que comprende un soporte hidrófilo y provisto encima, una capa de formación de imagen que contiene partículas de resina termoplástica en una cantidad comprendida entre 60 y 100% en peso, teniendo las partículas termoplásticas un punto de transición vítrea (Tg) y un tamaño de partícula medio comprendido entre 0,01 y 2  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente entre 0,1 y 2  $\mu\text{m}$ . Como partículas termoplásticas, son preferibles las resinas de poliéster. En EP 1.564.020 se describen precursores de plancha de impresión que comprenden partículas termoplásticas de poliéster en las que el tamaño de partícula es 160 nm.

EP-A 06111.322 (registrada el 17-03-2006) publicada como EP-A 1834764 describe un precursor de plancha de impresión litográfica de proceso en negativo que comprende un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto de una capa hidrófila y un recubrimiento provisto encima, comprendiendo dicho recubrimiento una capa de registro de imagen que comprende partículas de polímero termoplástico hidrófobo y un agente de unión hidrófilo, caracterizado porque dichas partículas de polímero termoplástico hidrófobas comprenden un poliéster y tienen un diámetro de partícula medio comprendido entre 18 nm y 50 nm.

Un primer problema asociado con las planchas de impresión de proceso en negativo que funcionan de acuerdo con el mecanismo de coalescencia con látex inducido por calor es la completa eliminación de las áreas no expuestas durante la etapa de revelado (v.g., limpieza). Una limpieza insuficiente puede tener como resultado el virado sobre la prensa, es decir, una mayor tendencia no deseada de aceptación de tinta en las áreas sin imagen. El problema de limpieza tiende a agudizarse cuando disminuye el tamaño de partícula de las partículas termoplásticas utilizadas en el precursor de plancha de impresión, tal como se menciona en EP-As 1.614.538; 1.614.539; 1.614.540 y WO 2006/037716.

Una disminución del diámetro de partícula de las partículas termoplásticas hidrófobas en la capa de formación de imagen puede sin embargo aumentar aún más la sensibilidad del precursor de plancha de impresión.

De acuerdo con la solicitud europea sin publicar 06111322 (registrada el 2006-03-17) publicada como EP-A-1834764 se obtiene una buena limpieza, incluso con tamaños de partícula comprendidos entre 18 nm y 50 nm, cuando las partículas de polímero termoplástico hidrófobo comprenden un poliéster. La sensibilidad de los precursores de plancha de impresión litográfica que comprenden dichas partículas de polímero termoplástico se mantiene sin embargo baja.

La sensibilidad bastante baja de las planchas de impresión de proceso en negativo que funcionan de acuerdo con el mecanismo de coalescencia con látex inducido por calor es un segundo problema pendiente de resolución. El precursor de plancha de impresión que se caracteriza por una baja sensibilidad requiere un tiempo de exposición más prolongado y por lo tanto tiene como resultado una producción más baja (es decir, un menor número de precursores de plancha de impresión que se pueden exponer en un intervalo de tiempo determinado).

### **Compendio de la invención**

Uno de los objetos de la presente invención consiste en proporcionar un método para obtener una plancha de impresión litográfica, que funciona de acuerdo con el mecanismo de coalescencia con látex inducido por calor, que tiene una alta sensibilidad y excelentes propiedades de impresión con un virado inexistente o reducido.

Dicho objeto se alcanza a través de un método para la obtención de una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de:

(i) proporcionar un precursor de plancha de impresión litográfica termo-sensible de proceso en negativo que comprende:

- Un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto de una capa hidrófila y
- un recubrimiento provisto encima, comprendiendo dicho recubrimiento que comprende una capa de registro de imagen que comprende partículas de polímero termoplástico hidrófobo, un agente de unión y un colorante de absorción de infrarrojo caracterizado porque:
  - dichas partículas de polímero termoplásticas hidrófobas tienen un diámetro de partícula medio medido por espectroscopia de correlación de fotones demás de 10 nm y menos de 40 nm y

## ES 2 334 254 T3

- la cantidad de dicho colorante IR, sin tener en cuenta un contra-ión de recuento opcional, es más de 0,70 nm por m<sup>2</sup> de la superficie total de dichas partículas de polímero termoplástico, medido por fraccionamiento hidrodinámico, y

5 - la cantidad de partículas de polímero termoplástico hidrófobas en relación con el peso total de los ingredientes de la capa de formación de imagen es al menos 60%.

(ii) exposición de dicho precursor a luz de infrarrojo;

10 (iii) revelado de dicho precursor expuesto en una solución acuosa alcalina.

Los modos de realización preferibles de la presente invención se definen en las reivindicaciones adjuntas.

### Descripción detallada de la invención

15 El precursor de plancha de impresión utilizado en el método para la obtención de una plancha de impresión comprende un recubrimiento sobre un soporte hidrófilo. El recubrimiento puede comprender una o más capas. La capa de dicho recubrimiento que comprende las partículas termoplásticas hidrófobas se denomina en el presente documento capa de registro de imagen.

20 *Partículas termoplásticas hidrófobas*

Las partículas hidrófobas tienen un diámetro de partícula medio de más de 10 nm y menos de 40 nm, preferiblemente de más de 15 nm y menos de 38 nm, más preferiblemente de más de 20 nm y menos de 36 nm. Se pretende que el diámetro de partícula medio que se menciona en las reivindicaciones y la descripción de la presente solicitud sea el diámetro de partícula medio medido por Espectrometría de Correlación de Fotones ( $\zeta_{PCS}$ ) también conocido como dispersión de luz dinámica o casi-elástica, a no ser que se especifique de otro modo. Las medidas fueron realizadas con arreglo al procedimiento ISO 13321 (primera edición, 1996-07-01) con un aparato de análisis Brookhaven BI-90, disponible en el comercio por Brookhaven Instrument Company, Holtsville, NY, EE.UU.

30 Un método alternativo para medir el diámetro de partícula medio se basa en el fraccionamiento hidrodinámico. Con esta técnica se obtiene una distribución de volumen de las partículas a partir de la cual se calcula el diámetro de partícula medio en volumen ( $\zeta_v$ ). En los ejemplos, el diámetro de partícula medio por volumen, medido con arreglo a esta técnica, se obtiene con un aparato PL-PSDA (Aparato de análisis de diámetro de tamaño de partícula de Polymer Laboratories) de Polymer Laboratories Ltd, Church Stretton, Shropshire, RU. A partir de la distribución del volumen, obtenida con el aparato PL-PSDA, se puede calcular la superficie total de las partículas hidrófobas (expresado como metros cuadrados por gramo de partículas hidrófobas, m<sup>2</sup>/g). En estos cálculos, ha de tenerse en cuenta la densidad (g/m<sup>3</sup>) de las partículas termoplásticas. La densidad de los diferentes polímeros puede encontrarse por ejemplo en el manual "Properties of polymers, their estimation and correlation with chemical structures" de D.W. Van Krevelen, de Elsevier Scientific Publishing Company, segunda edición, páginas 574 a 580). Se puede medir también la densidad. Para partículas o latices, se puede medir la llamada densidad de esqueleto (definición con arreglo al patrón ASTM D3766) según el método de desplazamiento de gas.

45 La cantidad de partículas de polímero termoplásticas hidrófobas es al menos 60, preferiblemente al menos 65, más preferiblemente al menos 70 por ciento en peso en relación con el peso de todos los ingredientes de la capa de registro de imagen.

50 Las partículas de polímero termoplásticas hidrófobas que están presentes en el recubrimiento se seleccionan preferiblemente entre polietileno, poli(cloruro de vinilo), poli(met)acrilato de metilo, poli(met)acrilato de etilo, policloruro de vinilo, poli(met)acrilonitrilo, polivinil-carbazol, poliestireno o copolímeros de los mismos.

De acuerdo con un modo de realización preferible, las partículas de polímero termoplásticas comprenden poliestireno o derivados de los mismos, mezclas que comprenden poliestireno y poli(met)acrilonitrilo y derivados de los mismos, o copolímeros que comprenden poliestireno y poli(met)acrilonitrilo o derivados de los mismos. Estos últimos copolímeros pueden comprender al menos un 50% en peso de poliestireno, más preferiblemente al menos un 65% en peso de poliestireno. Para obtener una resistividad suficiente frente a las sustancias químicas orgánicas, como por ejemplo los hidrocarburos utilizados en v.g. productos de limpieza de plancha, las partículas de polímero termoplástico comprenden preferiblemente al menos un 5% en peso, más preferiblemente al menos un 30% en peso de unidades con contenido en nitrógeno, como (met)acrilonitrilo, tal como se describe en EP-A 1.219.416. De acuerdo con los modos de realización preferibles, las partículas de polímero termoplásticas consisten esencialmente en unidades de estireno y acrilonitrilo en una relación de peso comprendida entre 1:1 y 5:1 (estireno:acrilonitrilo), v.g., en una relación 2:1.

65 En un modo de realización preferible las partículas termoplásticas hidrófobas no consisten en poliéster.

El peso molecular de peso medio de las partículas de polímero termoplásticas puede oscilar entre 5.000 y 1.000.000 g/mol.

## ES 2 334 254 T3

Las partículas de polímero termoplásticas hidrófobas pueden prepararse por polimerización por adición o por polimerización por condensación. Se aplican preferiblemente sobre la base litográfica en forma de una dispersión en un líquido de recubrimiento acuoso. Estas dispersiones de base acuosa se pueden preparar por polimerización en un sistema de base acuosa, v.g., por polimerización en emulsión por radicales libres, tal como se describe en US 3.476.937 o EP-A- 1.217.010 o a través de técnicas de dispersión de los polímeros insolubles en agua en agua. Otro método para preparar una dispersión acuosa de partículas de polímero termoplástico comprende (1) la disolución del polímero termoplástico hidrófobo en un disolvente no miscible en agua orgánico, (2) la dispersión de la solución así obtenida en agua o en un medio acuoso y (3) la eliminación del disolvente orgánico por evaporación.

La polimerización en emulsión se lleva a cabo típicamente a través de la adición controlada de varios componentes, v.g., monómeros de vinilo, agentes tensioactivos (auxiliares de dispersión), iniciadores y, opcionalmente, otros componentes como, por ejemplo, tampones o coloides protectores - a un medio continuo, normalmente agua. El polímero resultante es una dispersión de partículas discretas en agua. Los agentes tensioactivos o auxiliares de dispersión que están presentes en el medio de reacción tienen una función múltiple en la polimerización por emulsión: (1) reducen la tensión interfacial entre los monómeros y la fase acuosa, (2) proporcionan sitios de reacción a través de la formación de micelas en los que tiene lugar la polimerización y (3) estabilizan las partículas de polímero en crecimiento y finalmente la emulsión de látex. Los agentes tensioactivos son absorbidos en la interfaz agua/polímero y en virtud de ello se previene la coagulación de las partículas de polímero finas. En una polimerización en emulsión pueden utilizarse agentes tensioactivos no iónicos, catiónicos y aniónicos. Preferiblemente se utilizan agentes tensioactivos aniónicos o no iónicos. Es sobre todo preferible que las partículas termoplásticas hidrófobas se estabilicen con un auxiliar de dispersión aniónico. Entre los ejemplos específicos de auxiliares de dispersión aniónicos adecuados se incluyen lauril sulfato sódico, lauril éter sulfato sódico, dodecil sulfato sódico, dodecil benceno sulfonato sódico y lauril fosfato sódico; los auxiliares de dispersión no iónicos adecuados son por ejemplo alcohol laurílico etoxilado y octil fenol etoxilado.

### Compuestos de absorción de IR

La capa contiene un colorante que absorbe la luz de infrarrojo (IR) y convierte la energía absorbida en calor. Entre los colorantes absorbentes de IR preferibles se incluyen cianina, merocianina, indoanilina, oxonol, pirilio, y colorantes de escaurilio. Entre los ejemplos de absorbentes de IR adecuados se incluyen los descritos v.g., en PE-As 823.327; 978.376; 1.029.667; 1.053.868 y 1.093.934 y WOs 97/39894 y 00/29214.

Otros colorantes de IR preferibles son los descritos en EP 1.614.541 (página 20 línea 25 a página 44 línea 29) y la EP-A-05.105.440 sin publicar (registrada el 21-06-2005). Los tintes de IR utilizados preferiblemente en esta invención son compatibles con el agua, siendo sobre todo preferible que sean hidrosolubles.

En la técnica anterior, v.g. en EP-A 1.614.538, la cantidad de colorante IR es preferiblemente al menos 6%, más preferiblemente al menos 8%, en peso en relación con la capa de registro de imagen, independientemente del diámetro de partícula medio de las partículas termoplásticas hidrófobas utilizadas. De acuerdo con EP-A 1.614.538 las planchas de impresión litográficas que comprenden partículas termoplásticas hidrofobas con un tamaño de partícula inferior a 40 nm tienen propiedades litográficas inferiores, es decir, un mal limpiado (v.g., en comparación con el ejemplo 1, un diámetro de partícula medio = 36 nm).

Se ha observado de manera sorprendente que se pueden obtener planchas de impresión litográficas que comprenden partículas termoplásticas hidrófobas con un tamaño de partícula superior a 10 nm e inferior a 40 nm, caracterizadas por una buena limpieza y una alta sensibilidad ajustando la cantidad de colorante IR en relación con la cantidad y el diámetro de partícula medio de dichas partículas termoplásticas. Como resultado de esta investigación, se ha observado que al ajustar la cantidad de colorante IR en relación con la superficie total de las partículas termoplásticas hidrófobas presentes en la capa de registro de imagen, se obtienen precursores de plancha de impresión con propiedades litográficas óptimas. La superficie total de las partículas termoplásticas hidrófobas se calcula según la anterior descripción y en los ejemplos. Una posible explicación de este fenómeno puede ser que todo el colorante IR o parte de él se absorbe sobre la superficie de las partículas hidrófobas y hace que las partículas sean más dispersables en soluciones acuosas (v.g., agente de revelado) con el resultado de un mejor comportamiento de limpieza. Dado que se cree que los contraiones opcionales de los colorantes de IR (es decir, cuando se utilizan colorantes de IR como sales) no suponen una contribución esencial a la invención, se pretende que la cantidad de colorante IR utilizada según la invención sea la cantidad de colorante IR sin tener en cuenta un contra-ión opcional. Se consigue una buena limpieza y una sensibilidad superior con planchas de impresión litográficas que comprenden partículas termoplásticas hidrófobas con un diámetro de partícula de más de 10 nm y un tamaño de menos de 40 nm, cuando la cantidad de colorante IR, sin tener en cuenta un contra-ión opcional, es más de 0,70 mg, preferiblemente más de 0,85 mg, más preferiblemente, más de 1,00 mg por m<sup>2</sup> de la superficie total de dichas partículas de polímero termoplásticas. Estas conclusiones implican que cuando disminuye el diámetro de partícula medio de las partículas termoplásticas hidrófobas (y la cantidad de partículas (g/m<sup>2</sup>) en la capa de formación de imagen permanece constante), la cantidad de colorante IR en la capa de formación de imagen debe aumentarse para mantener unas buenas propiedades litográficas. En referencia a los ejemplos comparativos de EP-A-1.614.538 antes mencionados, la cantidad de colorante IR, sin tener en cuenta la cantidad de contra-ión utilizada aquí es menos de 0,70 mg por m<sup>2</sup> de la superficie total de las partículas de polímero termoplásticas, que tienen un diámetro de partícula medio de 36 nm.

No existe ningún límite superior en particular para la cantidad de colorante IR. No obstante, cuando la densidad óptica de infrarrojo total (v.g., a 830 nm) del recubrimiento llega a ser demasiado alta, es posible que la luz de IR

## ES 2 334 254 T3

emitida desde la fuente de exposición no alcance la parte inferior de la capa de formación de imagen, con el resultado de una escasa coalescencia de las partículas de polímero termoplástico en la parte de la capa de formación de imagen que hace contacto con el soporte. Esto se puede solucionar con una exposición de energía más alta, pero con el resultado de una producción inferior (el número de precursores de plancha de impresión que se puede exponer en el intervalo de tiempo dado). La densidad óptica máxima a 830 nm del recubrimiento, obtenida a partir de los espectros de reflectancia difusa, medido con un espectómetro Shimadzu UV-3101 PC/ISR-3100 es preferiblemente menos de 2,00, más preferiblemente menos de 1,50, siendo sobre todo preferible menos de 1,25.

### Agente de unión

La capa de registro de imagen puede comprender además un agente de unión hidrófilo. Entre los ejemplos de agentes de unión hidrófilos se incluyen homopolímeros y copolímeros de alcohol vinílico, (met)acrilamida, metilol (met)acrilamida, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de hidroxietilo, copolímeros de anhídrido maléico/éter vinil metílico, copolímeros de ácido (met)acrílico o alcohol vinílico con ácido estireno sulfónico.

Preferiblemente, el agente de unión hidrófilo comprende un polialcohol vinílico o un poli ácido acrílico.

La cantidad de agente de unión hidrófilo puede estar comprendida entre 2,5 y 50% en peso, preferiblemente, entre 3 y 20%, más preferiblemente entre 4 y 10% en peso en relación con el peso total de todos los ingredientes de la capa de registro de imagen.

La cantidad de las partículas de polímero termoplástico hidrófobas en relación con la cantidad de agente de unión es preferiblemente la comprendida entre 8 y 20, más preferiblemente entre 10 y 18, siendo sobre todo preferible entre 12 y 16.

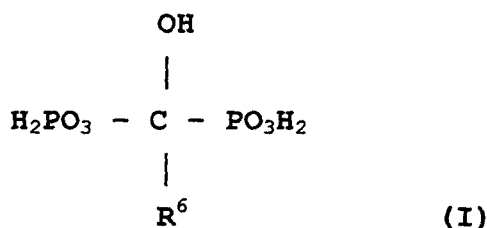
### Tintes de contraste

Se pueden añadir colorantes, como tintes o pigmentos, que proporcionan un color visible al recubrimiento y permanecen en las áreas expuestas del recubrimiento después de la etapa de procesado. Las áreas de imagen, que no se eliminan durante la etapa de procesado, forman una imagen visible sobre la plancha de impresión y se hace posible el examen de la imagen litográfica en la plancha de impresión revelada. Entre los ejemplos típicos de dichos colorantes de contraste se incluyen colorantes de tri- o diarilmetano amino sustituidos, v.g., violeta de cristal, violeta de metilo, azul puro victoria, flexoblau 630, basoniblau 640, auramina y verde de malaquita. También son adecuados los colorantes de contraste que se explican en profundidad en la descripción detallada de EP-A-400.706 como colorantes de contraste. Son también de interés los colorantes que, combinados con aditivos específicos, tan sólo colorean ligeramente el recubrimiento, pero que quedan coloreados de manera intensa tras la exposición, tal como se describen en WO 2006/005688, por ejemplo.

### Otros ingredientes

Opcionalmente, el recubrimiento puede contener además otros ingredientes adicionales. Dichos ingredientes pueden estar presentes en la capa de registro de imagen o en otra capa opcional. Por ejemplo, son componentes muy conocidos de los recubrimientos litográficos aglutinantes adicionales, partículas de polímero como, por ejemplo agentes de mateado y de espaciado, agentes tensioactivos, como agentes tensioactivos perfluorados, partículas de dióxido de titanio o silicio, inhibidores del revelado, aceleradores del revelado, colorantes, agentes de formación de complejo de metal.

Preferiblemente, la capa de registro de imagen comprende un compuesto orgánico, caracterizado porque dicho compuesto orgánico comprende al menos un grupo ácido fosfónico o al menos un grupo ácido fosfórico o una sal del mismo, tal como se describe en la solicitud de patente europea sin publicar 05.109.781 (registrada el 20-10-2005). En un modo de realización particularmente preferible, la capa de registro de imagen comprende un compuesto orgánico tal como queda representado con la fórmula I:



o una sal de los mismos en la que:

R<sup>6</sup> representa independientemente hidrógeno, un grupo alquilo heterocíclico o cíclico, ramificado, lineal sustituido opcionalmente o un grupo arilo o heteroarilo sustituido opcionalmente.

## ES 2 334 254 T3

Los compuestos según la fórmula I pueden estar presentes en una capa de registro de imagen en una cantidad comprendida entre 0,05 y 15% en peso, preferiblemente entre 0,5 y 10% en peso, más preferiblemente entre 1 y 5% en peso en relación con el peso total de los ingredientes de la capa de registro de imagen.

### 5 *Otras capas del recubrimiento*

Para proteger la superficie del recubrimiento, en particular de los daños mecánicos, se puede aplicar opcionalmente una capa protectora sobre la capa de registro de imagen. La capa protectora comprende generalmente al menos un aglutinante polimérico hidrosoluble, como polialcohol vinílico, polivinil pirrolidona, poliacetatos de vinilo parcialmente hidrolizados, gelatina, hidratos de carbono o hidroxietil celulosa. La capa protectora puede contener pequeñas cantidades, es decir menos de 5% en peso, de disolventes orgánicos. El grosor de la capa protectora no está limitado de forma particular, pero preferiblemente es de hasta 5,0  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,05 a 3,0  $\mu\text{m}$ , siendo particularmente preferible de 0,10 a 1,0  $\mu\text{m}$ .

15 El recubrimiento puede contener además otra(s) capa(s) adicionales como por ejemplo una capa para mejorar la adherencia localizada entre la capa de registro de imagen y el soporte.

### *Soporte*

20 El soporte del precursor de plancha de impresión litográfica tiene una superficie hidrófila o está provisto de una capa hidrófila. El soporte puede consistir en un material de tipo lámina, como por ejemplo una plancha, o puede consistir en un elemento cilíndrico como un manguito que se puede deslizar en torno al cilindro de impresión o una prensa de impresión.

25 En un modo de realización de la invención, el soporte es un soporte metálico, como por ejemplo aluminio o acero inoxidable. El soporte también puede ser un estratificado que comprenda una hoja de aluminio y una capa plástica, v.g., una película de poliéster. Un soporte particularmente preferible es un soporte de aluminio. Se puede utilizar cualquier material de aluminio cuyo uso esté extendido y que sea conocido. El soporte de aluminio tiene un grosor de aproximadamente 0,1 a 0,6 mm. No obstante, se puede cambiar el grosor apropiadamente dependiendo del tamaño de la plancha de impresión utilizada y los grabadores de plancha sobre las que se exponen los precursores de plancha de impresión.

30 Para optimizar las propiedades litográficas, se somete el soporte de aluminio a diversos tratamientos muy conocidos en la técnica como por ejemplo, desengrasado, desbastado de la superficie, grabado con ácido, anodización, sellado, tratamiento superficial. Entre tratamiento y tratamiento, frecuentemente se lleva a cabo un tratamiento de neutralizado. Una descripción detallada de estos tratamientos se puede encontrar v.g., en EP-As 1.142.707; 1.564.020 y 1.614.538.

40 Un sustrato de aluminio preferible, caracterizado por tener una rugosidad Ra media aritmética del perfil inferior a 0,45  $\mu$ , se describe en EP 1.356.926.

La optimización del diámetro de poro y de su distribución de la superficie de aluminio graneado o anodizado, tal como se describe en EP 1.142.707 y US 6.692.890 puede mejorar la vida en prensa de la plancha de impresión y puede mejorar el comportamiento de virado. Evitar poros grandes y profundos, tal como se describe en US 6.912.956 puede mejorar también el comportamiento de virado de la plancha de impresión. Una relación óptima entre el diámetro de poro de la superficie del soporte de aluminio y el tamaño de partícula medio de las partículas termoplásticas hidrófobas puede mejorar la duración de ciclo de prensa de la plancha y puede mejorar el comportamiento de toner de las impresiones. Dicha relación entre el diámetro de poro medio de la superficie del soporte de aluminio y el tamaño de partícula medio de las partículas termoplásticas presentes en la capa de registro de imagen del recubrimiento oscila preferiblemente entre 0,05:1 y 0,8:1, más preferiblemente entre 0,10:1 y 0,35:1.

50 Se pueden emplear soportes alternativos para el precursor de plancha, como por ejemplo aleaciones metálicas amorfas (vidrios metálicos). Dichas aleaciones amorfas pueden utilizarse como tales o unidas con otros metales no amorfos, como aluminio. Entre los ejemplos de aleaciones metálicas amorfas se incluyen las descritas en US 5.288.344; US 5.368.659; US 5.735.975; US 5.250.124; US 5.032.196; US 6.325.868 y US 6.818.078. Los documentos de referencia que se citan a continuación describen la ciencia de los metales amorfos con mucho más detalle y se incorporan en el presente documento como referencia: Introduction to the Theory of Amorphous Metals, N.P. Kovalenko y cols (2001); Atomic Ordering in Liquid and Amorphous Metals, S.I. Popel, y cols., Physics of Amorphous Metals, N.P. Kovalenko y cols. (2001).

60 De acuerdo con otro modo de realización, el soporte también puede ser también un soporte flexible al que se proporciona una capa hidrófila. El soporte flexible es por ejemplo papel, una película plástica, aluminio delgado, o un estratificado del mismo. Entre los ejemplos preferibles de películas de plástico se incluyen una película de politereftalato de etileno, una película de polinaftalato de etileno, una película de acetato de celulosa, una película de poliestireno, una película de policarbonato, etc. El soporte de la película plástica puede ser opaco o transparente. 65 Entre los ejemplos en particular de capas hidrófilas adecuadas que se pueden suministrar al soporte flexible para su uso según la presente invención se incluyen las descritas en EP-A- 601.240; GB 1.419.512; FR 2.300.354; US 3.971.660; US 4.284.705; EP 1.614.538; EP 1.564.020 y US 2006/0019196.

## ES 2 334 254 T3

### *Exposición*

Se expone el precursor de plancha de impresión con luz de infrarrojo, preferiblemente luz de infrarrojo cercana. Se convierte la luz de infrarrojo a calor a través de un colorante IR tal como se ha explicado anteriormente. Preferiblemente, el precursor de plancha de impresión litográfica termo-sensible de la presente invención no es sensible a la luz visible. Es sobre todo preferible que el recubrimiento no sea sensible a la luz diurna ambiente, es decir, visible (400-750 nm) y cercana a la luz UV (300-400 nm) a una intensidad y tiempo de exposición que corresponda a las condiciones de procesamiento normales de manera que el material se pueda manejar sin necesidad de un entorno de luz segura.

Los precursores de plancha de impresión de la presente invención se pueden exponer a la luz de infrarrojo a través v.g., de LEDs o un láser de infrarrojo. Preferiblemente, se utilizan láseres que emiten cerca de la luz de infrarrojo que tienen una longitud de onda en el intervalo de aproximadamente 700 a aproximadamente 1500 nm, v.g. un diodo de láser semiconductor, un láser Nd:YAG o Nd:YLF. Es sobre todo preferible utilizar un láser que emite en el intervalo comprendido entre 780 y 830nm. La potencia de láser requerida depende de la sensibilidad de la capa de registro de imagen, el tiempo de residencia del píxel del haz de láser, que se determina a través del diámetro de punto (valor típico de los grabadores de plancha modernos a  $1/e^2$  de intensidad máxima: 10-25  $\mu\text{m}$ ), la velocidad de scan y la resolución del aparato de exposición (es decir, el número de píxeles direccionables por unidad de distancia lineal, expresado frecuentemente en puntos por pulgada o dpi; valor típico: 1000-4000 dpi).

En un modo de realización preferible de la presente invención, se obtiene una imagen litográfica útil con la exposición como imagen de un precursor de plancha de impresión con luz IR que tiene una densidad de energía, medido en la superficie de dicho precursor de 200  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  o menos, más preferiblemente 180  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  o menos, siendo sobre todo preferible 160  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  o menos. Con una imagen litográfica útil de la plancha de impresión, son perfectamente visibles un 2% de los puntos (a 200 lpi) en al menos 1000 impresiones de papel.

Se utilizan comúnmente dos tipos de aparatos de exposición a láser: grabadores de plancha de tambor interno (ITD) y tambor externo (XTD). Los grabadores de plancha ITD para planchas térmicas se caracterizan típicamente por una velocidad de scan muy alta de hasta 1500 m/seg y pueden requerir una potencia de láser de varios vatios. La AGFA Galileo T (marca comercial de AGFA Gevaert N.V) es un ejemplo típico de una grabadora de plancha en la que se emplea tecnología ITD. Las grabadoras de plancha XTD para planchas térmicas que tienen una potencia de láser típica de aproximadamente 20 mW a aproximadamente 500 mW funcionan a una velocidad de scan inferior, v.g., de 0,1 a 20 m/seg. Las familias de grabadores de plancha Agfa Xcalibur, Accent y Avalon (marca comercial de Agfa Gevaert N.V.) utilizan tecnología XTD.

Debido al calor generado durante la etapa de exposición, las partículas de polímero termoplásticas hidrófobas pueden fundirse o coagular de manera que formen una fase hidrófoba que corresponde a las áreas de impresión de la plancha de impresión. La coagulación puede ser el resultado de coalescencia inducida por calor, reblandecimiento y fusión de las partículas de polímero termoplásticas. No existe ningún límite superior específico para la temperatura de coagulación de las partículas de polímero hidrófobas termoplásticas, aunque la temperatura deberá estar suficientemente por debajo de la temperatura de descomposición de las partículas de polímero. Preferiblemente, la temperatura de coagulación es al menos 10°C por debajo de la temperatura a la que se produce la descomposición de las partículas de polímero. La temperatura de coagulación es preferiblemente superior a 50°C, más preferiblemente superior a 100°C.

### *Revelado*

Tras la exposición, se puede revelar el material suministrando al recubrimiento una solución alcalina acuosa en virtud de lo cual se eliminan las áreas del recubrimiento sin imagen. La etapa de revelado con una solución de revelado alcalina acuosa puede combinarse con el frotado mecánico, v.g., con una brocha de rotación. Durante la etapa de revelado, es preferible la eliminación de la capa de protección hidrosoluble que pueda estar presente. Una solución de revelado preferible es un agente de revelado con un pH de al menos 9, preferiblemente al menos 10, más preferiblemente al menos 11, siendo sobre todo preferible al menos 12.

El agente de revelado comprende un agente alcalino. En un modo de realización preferible, dicho agente alcalino comprende un silicato alcalino o metasilicato. El silicato alcalino o metasilicato presenta alcalinidad cuando se disuelve en agua y entre sus ejemplos se incluyen un silicato de metal alcalino y un metasilicato de metal alcalino, como silicato sódico, metasilicato sódico, silicato potásico y silicato de litio, y silicato de amonio. El silicato alcalino puede utilizarse en solitario o combinándolo con otro agente alcalino.

El comportamiento de revelado de la solución acuosa alcalina se puede modular fácilmente ajustando la relación molar de los silicatos alcalinos y los hidróxidos de metal alcalino, representados por óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y un óxido alcalino ( $\text{M}_2\text{O}$  representando M un metal alcalino o un grupo amonio). La solución acuosa alcalina tiene preferiblemente una relación molar de  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  comprendida entre 0,5 y 3,0, más preferiblemente de 1,0 a 2,0, siendo sobre todo preferible 1,0.

La concentración de silicato alcalino en el agente de revelado oscila generalmente entre 1 y 14% en peso, preferiblemente, entre 3 y 14% en peso, siendo más preferible entre 4 y 14% en peso.

## ES 2 334 254 T3

En otro modo de realización, la solución alcalina acuosa puede comprender un azúcar no reductor. El azúcar no reductor se refiere a azúcares que no tienen la propiedad reductora debido a la ausencia de un grupo aldehído libre o un grupo cetona libre. Dicho azúcar no reductor se clasifica en oligosacáridos de tipo trehalosa en los que el grupo reductor y otro grupo reductor forman una unión; glucósidos en los que el grupo reductor del azúcar está unido a un compuesto que no es azúcar; y alcoholes de azúcar que se producen a través de la reducción de un azúcar con hidrogenación. Entre los oligosacáridos de tipo trehalosa se incluyen sacarosa y trehalosa, y entre dichos glucósidos se incluyen glucósidos de alquilo, glucósidos de fenol, glucósidos de aceite de mostaza y similares. Entre dichos alcoholes de azúcar se incluyen D,L-arabitol, ribitol, xilitol, D,L-sorbitol, D,L-manitol, D,L-itol, talitol, dulcitol, alodulcitol y similares. Asimismo, se utilizan preferiblemente malitol obtenido por hidrogenación de disacárido, un material reducido obtenido por hidrogenación de oligosacárido (un sirope de almidón reducido) y similares. También se puede utilizar pentaeritritol en la solución de revelado.

De los azúcares no reductores que se han mencionado, los preferibles son alcoholes de azúcar y sacarosa y se prefieren en particular D-sorbitol, sacarosa y sirope de almidón reducido, ya que tienen una acción de tampón en un intervalo de pH apropiado.

Además de los silicatos de metal alcalino y/o azúcares no reductores, el agente de revelado puede contener opcionalmente además otros componentes, como por ejemplo sustancias de tampón, agentes de formación de complejo, antiespumantes, disolventes orgánicos en pequeñas cantidades, inhibidores de la corrosión, colorantes, agentes tensioactivos y/o agentes hidrotropicos conocidos dentro de la técnica.

El revelado se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas comprendidas entre 20 y 40°C en unidades de procesamiento automáticas, tal como es lo habitual en la técnica.

Para los fines de reposición (también llamada regeneración), se pueden utilizar adecuadamente soluciones de silicato de metal alcalino que tienen un contenido en metal alcalino de 0,6 a 2,0 moles/l. Dichas soluciones pueden tener la misma relación sílice/óxido de metal alcalino que el agente de revelado y, opcionalmente, pueden contener otros aditivos. La reposición se puede adaptar a los aparatos de revelado utilizados, la producción de la plancha diaria, las áreas de imagen, etc. y por lo general es de 1 a 50 ml por metro cuadrado de precursor de plancha. La adición del reponedor puede regularse, por ejemplo, midiendo la conductividad del agente de revelado, tal como se describe en EP-A 0.556.690.

La etapa de revelado puede ir seguida de una etapa de enjuagado y/o una etapa de engomado. La etapa de engomado implica un post-tratamiento de la plancha de impresión litográfica con una solución de goma. Una solución de goma es típicamente un líquido acuoso que comprende uno o más compuestos protectores de superficie que son capaces de proteger la imagen litográfica de una plancha de impresión contra la contaminación o los daños. Entre los ejemplos adecuados de dichos compuestos se incluyen polímeros hidrófilos de formación de película o agentes tensioactivos.

El precursor de plancha, si se requiere, se puede tratar posteriormente con un agente de corrección o un conservante adecuado, tal como se conoce en la técnica. Para aumentar la resistencia de la plancha de impresión acabada y así extender la duración de ciclo, se puede calentar brevemente la capa a temperaturas elevadas ("horneado"). Se puede secar la capa antes del horneado o secar durante el propio proceso de horneado. Durante la etapa de horneado, se puede calentar la plancha a una temperatura que sea superior a la temperatura de transición vítrea de las partículas termoplásticas, v.g., entre 100°C y 230°C durante un período de 40 minutos a 5 minutos. Una temperatura de horneado preferible es por encima de 60°C. Por ejemplo, se pueden hornear las planchas expuestas y reveladas a una temperatura de 230°C durante 5 minutos, a una temperatura de 150°C durante 10 minutos, o a una temperatura de 120°C durante 30 minutos. El horneado se puede realizar en hornos de aire caliente convencionales o por irradiación con lámparas que emiten en el espectro de infrarrojo o ultravioleta. Como resultado de la etapa de horneado, aumenta la resistencia de la plancha de impresión a los productos de limpieza de la plancha, los agentes de corrección y las tintas de impresión curables por UV. Dicho post-tratamiento térmico se describe por ejemplo en DE 1.447.963 y GB 1.154.749.

La plancha de impresión obtenida de esta forma se puede utilizar para la llamada impresión offset en húmedo convencional, en la que se suministran la tinta y un líquido de humedecimiento acuoso a la plancha. Otro método de impresión adecuado emplea lo que se denomina una tinta de un solo fluido sin líquido de humedecimiento. En US 4.045.232; US 4.981.517 y US 6.140.392 se describen tintas de un solo fluido adecuadas. En un modo de realización preferible sobre todo, la tinta de un solo fluido comprende una fase de tinta, también denominada fase hidrófoba u oleófila, y una fase de polialcohol tal como se describe en WO 00/32705.

En otro modo de realización preferible, el revelado fuera de la prensa, v.g., con una solución de revelado, eliminándose parcialmente las áreas no expuestas de la capa de registro de imagen, se puede combinar con un revelado en prensa, en el que se realice la eliminación completa de lo no expuesto.

## Ejemplos

### Preparación de partículas termoplásticas hidrófobas (LX-01 a LX-02)

#### 5 Preparación de LX-01

Se preparó la emulsión de polímero a través de una polimerización “en emulsión semi-continua” en la que se añadieron todos los monómeros (estireno y acrilonitrilo) al reactor. Todo el tensioactivo (3% en peso en relación con la cantidad de monómero) está presente en el reactor antes de comenzar la adición del monómero. En un reactor de doble manguito de 2 litros, se añadieron 10,8 g de dodecil sulfato sódico (Texapon K12 de Cognis) y 1243,9 g de agua desmineralizada. Se desaguó el reactor con nitrógeno y se calentó hasta 80°C. Cuando el contenido del reactor alcanzó la temperatura de 80°C, se añadieron 12 g de una solución al 5% de persulfato sódico en agua. A continuación, se calentó el reactor durante 15 minutos, a 80°C. A continuación, se dosificó la mezcla de monómero (238,5 g de estireno y 121,5 g de acrilonitrilo) durante 180 minutos. Simultáneamente a la adición del monómero, se añadió una cantidad adicional de una solución acuosa de persulfato (24 g de solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  al 5%). Una vez finalizada la adición del monómero, se calentó el reactor durante 30 minutos a 80°C. Para reducir la cantidad de monómero residual, se añadió un sistema de iniciación redox: 1,55 g de formaldehído sulfoxilato dihidrato sódico (SFS) disuelto en 120 g de agua y 2,57 g de un hidroperóxido de t-butilo al 70% en peso (TBHP) diluido con 22,5 g de agua. Se añadieron por separado las soluciones acuosas de SFS y TBHP durante 80 minutos. A continuación, se calentó el reactor durante 10 minutos más y después se enfrió a temperatura ambiente. Se añadieron 800 g de una solución acuosa al 5% en peso de 5-bromo-5-nitro-1,3-dioxano al biocida y se filtró el látex utilizando un papel de filtro grueso.

El resultado fue una dispersión de látex LX-01 con un contenido en sólidos de 20,84% en peso y un pH de 3,71.

#### 25 Preparación de LX-02

Se preparó la emulsión de polímero a través de una polimerización “en emulsión semi-continua” en la que se añadieron todos los monómeros (estireno y acrilonitrilo) al reactor. Todo el tensioactivo (2,15% en peso frente a la cantidad de monómero) está presente en el reactor antes de comenzar la adición del monómero. En un reactor de doble manguito de 400 l, se añadieron 17,2 kg de una solución acuosa al 10% en peso de dodecil sulfato sódico (Texapon K12 de Cognis) y 265 kg de agua desmineralizada. Se llevó el reactor bajo una atmósfera inerte por intercambio de vacío/nitrógeno tres veces. Se agitó el contenido del reactor a 100 rpm y se calentó hasta 82°C. Cuando el contenido del reactor alcanzó una temperatura de 82°C, se añadieron 6,67 kg de un persulfato sódico al 2% en agua. A continuación, se calentó el reactor durante 15 minutos, a 82°C. Después se dosificó la mezcla de monómeros (53,04 kg de estireno y 27,0 kg de acrilonitrilo) durante tres horas. Simultáneamente a la adición del monómero, se añadió una solución acuosa de persulfato (13,34 kg a una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  al 2%) durante 3 horas. Se desaguó el matraz del monómero con 5 l de agua desmineralizada. Después de la adición del monómero, se calentó el reactor durante 60 minutos a 82°C. Para reducir la cantidad de monómero residual, se añadió un sistema de iniciación redox (340 g de formaldehído sulfoxilato dihidrato sódico (SFS) disuelto en 22,81 kg de agua y 570 g de un hidroperóxido de t-butilo al 70% en peso (TBHP) diluido con 4,8 kg de agua. Se añadieron por separado las soluciones acuosas de SFS y TBHP durante 2 horas, y 20 minutos. A continuación, se calentó la reacción durante otros 10 minutos a 82°C y se enfrió después a temperatura ambiente. Se añadieron 800 g de una solución acuosa al 5% de 5-bromo-5-nitro-1,3-dioxano como biocida y se filtró el látex utilizando un filtro de 5 micrómetros.

Esto tuvo como resultado una dispersión de látex de LX-01 con un contenido en sólidos de 19,92% en peso y un pH de 3,2.

### Tamaño de partícula y superficie de las partículas termoplásticas hidrófobas

Se aplicaron dos técnicas para medir el diámetro de partícula de las partículas termoplásticas hidrófobas tal como se describe en detalle a continuación:

55  $\phi_{\text{PCS}}$ : es el diámetro de partícula obtenido por Espectroscopia de Correlación de Fotón. Las medidas se realizaron con arreglo al procedimiento ISO 13321 (primera edición, 1996-07-01) con un aparato de análisis Brookhaven B1-90 de Brookhaven Instrument Company, Holtsville, NY, EE.UU.

60  $\phi_v$ : es el diámetro de partícula medio en volumen obtenido con fraccionamiento hidrodinámico con un aparato PL-PSDA (Polymer Laboratories Particle Size Diameter Analyzer) de Polymer Labs.

A partir de la distribución del tamaño de partícula en volumen, obtenida con un aparato PL-PSDA, se calculó la superficie total de las partículas termoplásticas hidrófobas (Surface ( $\text{n}^2/\text{g}$ )). Estos cálculos se han realizado con una densidad ( $\rho$ , ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )) de las partículas de 1,10  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Dado que todas las partículas LX-01 y LX-02 tienen la misma composición, todas ellas tienen la misma densidad. La densidad de las partículas LX-01 a LX-01 (densidad del esqueleto con arreglo al patrón ASTM D3766) ha sido medida utilizando un método de desplazamiento de gas en un picnómetro Accupyc 1330 de helio (de Micrometrics).

## ES 2 334 254 T3

Los cálculos se basan en las siguientes fórmulas:

$\rho$  = densidad (g/cm<sup>3</sup>)

5 V = volumen de 1 g de partículas

N = número de partículas en 2 g

10 S = superficie total de 1 g de partículas (m<sup>2</sup>/g)

$\phi$  = diámetro de partícula en volumen (nm)

15 \* 1 g de partículas tiene un volumen (V) de  $(1/\rho) \cdot 10^6$  m<sup>3</sup>

\* El volumen de 1 partícula esférica =  $4/3 \Pi; (\phi_v/2)^3$

\* El número (N) de partículas esféricas en 1 g es por lo tanto:

$$20 \quad N = \frac{(1/\rho) \cdot 10^{-6}}{4/3 \cdot \Pi (\phi_v/2)^3}$$

25

\* La superficie de 1 partícula esférica =  $4/3 \cdot \Pi; (\phi_v/2)^2$

30 \* La superficie total de 1 g de partículas esféricas que contienen N partículas es por lo tanto:

$$35 \quad S = \frac{(1/\rho) \cdot 10^{-6}}{4/3 \cdot \Pi (\phi_v/2)^3} \times 4 \Pi (\phi_v/2)^2$$

35

$$40 \quad S \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{6}{\rho \cdot \phi_v \text{ (nm)}} \cdot 10^3$$

40

45

Tal como se ha mencionado, las superficies totales de las partículas, tal como se dan en los ejemplos, se calculan con un aparato PL-PSDA, teniendo en cuenta la distribución del volumen de las partículas. Como aproximación, los cálculos se pueden realizar también teniendo en cuenta el tamaño de partícula medio de volumen ( $\phi_v$ ).

50

En la tabla 1, se dan los  $\phi_{PCS}$ ,  $\phi_v$  y la superficie total de LX-01 y LX-02.

55

TABLA 1

$\phi_{PCS}$ ,  $\phi_v$  y superficie total de LX-01 y LX-02

60

	LX-01	LX-02
$\phi_{PCS}$ (nm)	37	45
$\phi_v$ (nm)	34	41
65 superficie (m <sup>2</sup> /g)	160	132

65

## ES 2 334 254 T3

### *Preparación del sustrato litográfico*

Se desengrasó una hoja de aluminio de 0,3 mm de grosor por pulverizado con una solución acuosa que contenía 34 g/l de NaOH a 70°C durante 6 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,6 segundos. A continuación, se granó electroquímicamente la hoja durante 8 segundos utilizando una corriente alterna en una solución acuosa que contenía 15 g/l HCl, 15 g/l de iones  $\text{SO}_4^{-2}$  y 5 g/l de iones  $\text{Al}^{3+}$  a una temperatura de 37°C y una densidad de corriente de aproximadamente 100 A/dm<sup>2</sup> (densidad de carga de aproximadamente 800 C/dm<sup>2</sup>). A continuación, se desmutó la hoja de aluminio por grabado con ácido con una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a 80°C durante 5 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 4 segundos. A continuación, se sometió la hoja a oxidación aniónica durante 10 segundos en una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 57°C y una densidad de corriente de 33 A/dm<sup>2</sup> (densidad de carga 330 C/dm<sup>2</sup>), a continuación se lavó con agua desmineralizada durante 7 segundos y se trató posteriormente durante 4 segundos (por pulverizado) con una solución que contenía 2,2 g/l PVPA a 70°C, se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,5 segundos y se secó a 120°C durante 7 segundos. El soporte así obtenido se caracteriza por una rugosidad superficial Ra de 0,35 -0,4  $\mu\text{m}$  (medido con un interferómetro NT 1100) y tiene un peso anódico de aproximadamente 4,0 g/m<sup>2</sup>.

### *Ingredientes utilizados en la preparación de los precursores de plancha de impresión*

PAA: poliácido acrílico de Ciba Sepecialty Chemicals. Se añadió PAA a las soluciones de recubrimiento como una solución acuosa al 5% en peso.

IR-1: Fórmula química representada en la tabla 2. Se añadió IR-1 a las soluciones de recubrimiento como una solución acuosa al 1% en peso.

IR-2: Fórmula química representada en la tabla 2. Se añadió IR-2 a las soluciones acuosas como una solución acuosa al 1% en peso.

IR-3: Fórmula química representada en la tabla 2. Se añadió IR-3 a las soluciones de recubrimiento como un sólido.

HEDP: Ácido 1-hidroxietileno-1,1-difosfónico de Solutia. Se añadió HEDP a las soluciones de recubrimiento como una solución acuosa al 10% en peso.

FSO 100: Zonyl FSO 100, un agente tensioactivo de flúor de Dupont

CD-01: Una dispersión acuosa al 5% de Cu-ftalocianina IJX 883 de Cabot Corporation.

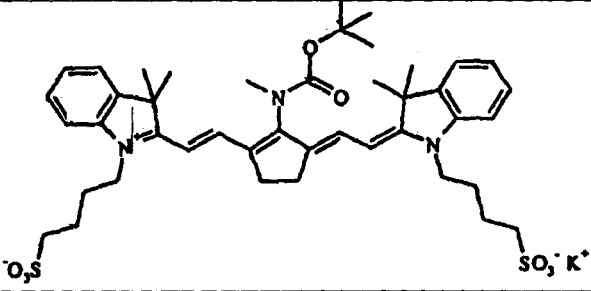
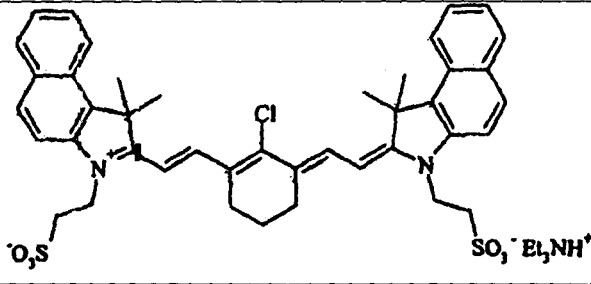
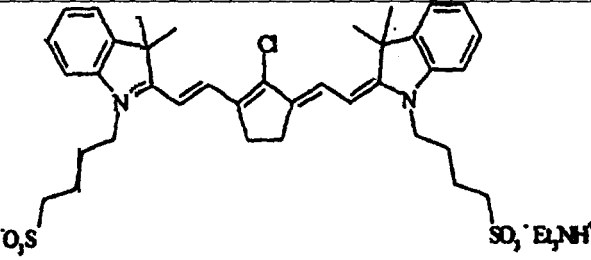
CD-02: Una Dispersión acuosa al 20% de ftalocianina Heliogen Blau D7490 de BASF. Se estabilizó la dispersión con un agente tensioactivo aniónico.

CD-03: Una dispersión acuosa al 20% de PV Fast Violet RL de Ciariant. Se estabiliza la dispersión con un agente tensioactivo aniónico.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 2

Estructura química de los colorantes IR IR-1 a IR-3

Colorante IR	Estructura química
IR-1	
IR-2	
IR-3	

## Ejemplo 1

## Precusores de plancha de impresión PPP-1 a 6

## Preparación de soluciones de recubrimiento

Se prepararon las soluciones de recubrimiento para los precursores de plancha de impresión 1 a 6 utilizando las soluciones o dispersiones antes descritas. Se añadieron las dispersiones de látex (LX) a agua desmineralizada seguido de agitación durante 10 minutos y la adición del colorante IR. Al cabo de 60 minutos de agitación, se añadió el poliácido acrílico (PPA) seguido de agitación durante 10 minutos y la adición de la solución HEDP. A continuación, transcurridos otros 10 minutos de agitación, se añadió la solución de agente tensioactivo y se agitó la dispersión de recubrimiento durante otros 30 minutos. A continuación, se ajustó el pH a un valor de 3,6 con una solución de amoníaco diluido (ca 3%).

## Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-1 a PPP-6

Se recubrieron con las soluciones de recubrimiento de precursor de plancha de impresión los sustratos de aluminio, tal como se ha descrito antes, con una cuchilla de recubrimiento a un grosor de humedad de 30  $\mu\text{m}$ . Se secaron los recubrimientos a 60°C. En la tabla 3 se enumera el resultado del peso de recubrimiento en seco de diferentes componentes de los precursores de plancha de impresión.

## ES 2 334 254 T3

TABLA 3

*Peso del recubrimiento en seco (g/m<sup>2</sup>) de los ingredientes PPP-1 a PPP-6*

PPP	PPP-1 (COMP)	PPP-2 (INV)	PPP-3 (COMP)	PPP-4 (INV)	PPP-5 (INV)	PPP-6 (COMP)
LX-01	--	0,617	0,617	0,617	0,617	0,617
LX-02	0,695	--	--	--	--	--
IR-1	--	0,113	0,069	0,113	--	--
IR-2	0,067	--	--	--	--	--
IR-3	--	--	--	--	0,114	0,066
PPA	0,050	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042
HEDP	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019
CD-01	0,025	--	--	--	--	--
CD-02	--	--	--	0,037	0,037	0,037
CD-03	--	--	--	0,023	0,023	0,023
FSO 100	0,007	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
Suma de ingredientes	0,860	0,800	0,750	0,860	0,860	0,810

### *Exposición, revelado e impresión de los precursores de plancha de impresión*

Se expusieron los precursores de plancha de impresión en una grabadora de plancha de láser IR de cabezal rápido Creo Trend 3244-40W a 330-250-200-150-100 mJ/cm<sup>2</sup> a 150 revoluciones por minuto (rpm) con una plancha de 200 líneas por pulgada (lpi) y una capacidad de direccionamiento de 2400 dpi.

Tras la exposición, se revelaron los precursores de plancha de impresión en un procesador VA-88 (de Agfa Gevaert NV) con un agente de revelado TD1000 (de Agfa-Gevaert NV) seguido de engomado utilizando una solución de goma preparada del siguiente modo:

Para 700 ml de agua desmineralizada

77,3 ml de Dowfax 3B2 (distribuido en el comercio por Dow Chemical)

32,6 g de dihidrato de citrato trisódico

se añadieron con agitación 9,8 g de monohidrato de ácido cítrico al mismo tiempo que se agitaba,

finalmente, se añadió también agua desmineralizada para obtener 1000 g de solución de goma.

Tras el revelado y el engomado se montaron las planchas de impresión sobre una prensa de impresión GTO46. Se utilizó una sábana comprimible y se realizó la impresión con una tinta de fuente Agfa Prima FS101 (marca comercial de Agfa) y K+E 800 tinta negra (marca comercial de K&E). Se aplicó el siguiente procedimiento de arranque: primero 5 revoluciones con los rodillos de forma de humedecimiento enganchados, después 5 revoluciones con los rodillos de humedecimiento y los rodillos de forma de tinta enganchados, y después se arrancó la impresión. Se obtuvieron 1000 impresiones en un papel offset de 80 g.

### *Evaluación de los precursores de plancha de impresión PPP-1 a PPP-6*

Se evalúan los precursores de plancha de impresión a partir de las siguientes características:

Sensibilidad 1: Sensibilidad de plancha (2% puntos) (mJ/cm<sup>2</sup>): la densidad de energía de exposición mínima a la que son visibles perfectamente el 2% de los puntos (por medio de un cristal de aumento de 5 x) en una milésima de impresión en el papel.

## ES 2 334 254 T3

Sensibilidad 2: Sensibilidad de plancha (B-25%) ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ): Es el valor de densidad de energía interpolizada en la que la cobertura de la superficie (calculada a partir de la densidad óptica medida de una milésima de impresión sobre el papel) de un parche de 2% puntos B-25 sobre el equivale a 55%. Un parche de 2% de puntos B-25 consiste en un 2% de puntos ABS (200 lpi, 2400 dpi) pero la cobertura de la superficie total de estos puntos es 25%. Los puntos ABS se generan con la metodología de tramado de Agfa (Agfa Balanced Screening).

Lavado: Al cabo de 750 impresiones, se acorta el tamaño de la lámina de papel y se continúa la impresión durante 250 impresiones. Al cabo de 1.000 impresiones, se generan unas cuantas impresiones más del tamaño de papel normal. Si se produjera algún manchado, el resultado será la acumulación de tinta sobre la mantilla, al mismo tiempo que se lleva a cabo la impresión con el tamaño de papel acortado. Esta tinta acumulada se transferirá después al papel cuando se vuelva a utilizar el tamaño de papel normal, al cabo de 1.000 impresiones. Este método permite una evaluación muy precisa del nivel de manchado. Un valor de 5,0 indica que no se observa ningún manchado tras 1000 impresiones. Un valor de 4,0 sería apenas aceptable. Un valor de 3,0 sería totalmente inaceptable para trabajos de impresión de alta calidad.

Las densidades ópticas que se han citado anteriormente se miden con un desitómetro Gretag Macbeth Tipo D19C.

En la tabla 4, se dan las propiedades litográficas junto con las siguientes características de los precursores de plancha de impresión litográfica:  $\varnothing_{\text{PCS}}$ ,  $\varnothing_{\text{V}}$ , superficie ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) (ver anterior) y

IR-tinte/superf.: cantidad de colorante IR (mg) sin tener en cuenta el contra-ión, por  $\text{m}^2$  de la superficie total de partículas ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ).

% en peso de látex: cantidad de látex en relación con la cantidad total de ingredientes en la capa de formación de imagen (% en peso)

Látex/PPA: cantidad de látex en relación con la cantidad de aglutinante de poliácido acrílico (PPA)

Peso del recubrimiento en seco: cantidad total de todos los ingredientes de la capa de registro de imagen en seco ( $\text{g}/\text{m}^2$ ).

TABLA 4

*Evaluación litográfica de PPP-1 a PPP-6*

PPP	PPP-1 (COMP)	PPP-2 (INV)	PPP-3 (COMP)	PPP-4 (INV)	PPP-5 (INV)	PPP-6 (COMP)
$\varnothing_{\text{PCS}}$ (nm)	45	37	37	37	37	37
$\varnothing_{\text{V}}$ (nm)	41	34	34	34	34	34
Superficie ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	132	160	160	160	160	160
IR-colorante/ suf. ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	0,65	1,09	0,67	1,09	1,01	0,58
% peso latex	80,46	77,41	81,95	72,06	71,96	76,23
látex/ aglutinante	13,8	14,6	14,6	14,6	14,6	14,6
Peso recubrimiento en seco	0,860	0,800	0,750	0,860	0,860	0,810
Sensibilidad 1	180	150	180	150	120	150
sensibilidad 2	210	190	200	180	115	125
Lavado	4,5	4,5	3,5	4,5	4,5	2,5

## ES 2 334 254 T3

Se puede concluir de los resultados obtenidos en la tabla 4 que:

5 Cuando el diámetro de partícula medio de las partículas hidrófobas es inferior a 40 nm y la cantidad de colorante IR (mg) sin tener en cuenta el contra-ión, por  $m^2$  de la superficie total de las partículas es inferior a  $0,70 \text{ mg/m}^2$  se observa un mal lavado (ejemplo comparativo 3,6).

10 Cuando el diámetro de partícula medio de las partículas hidrófobas es inferior a 40 nm y la cantidad de colorante IR (mg) sin tener en cuenta el contra-ión, por  $m^2$  de la superficie total de dichas partículas es superior a  $0,70 \text{ mg/m}^2$  se observa un buen lavado (todos los ejemplos de la invención).

15 Cuando el diámetro de partícula medio de las partículas hidrófobas es inferior a 40 nm y la cantidad de colorante IR (mg), sin tener en cuenta el contra-ión, por  $m^2$  del total de la superficie de dichas partículas es superior a  $0,70 \text{ mg/m}^2$ , se obtiene una mayor sensibilidad en comparación con las partículas hidrófobas con un tamaño de partícula medio de más de 40 nm (ejemplo comparativo 1 y todos los ejemplos de la invención).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método para la obtención de una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de:

5 (i) proporcionar un precursor de plancha de impresión litográfica termo-sensible de proceso en negativo que comprende:

- 10 - un soporte que tiene una superficie hidrófila o al que se proporciona una capa hidrófila y
- 15 - un recubrimiento proporcionado encima, comprendiendo dicho recubrimiento una capa de registro de imagen que comprende partículas de polímero termoplástico hidrófobas, un aglutinante, y un colorante de absorción de infrarrojo que se **caracteriza** porque:
  - 20 - dichas partículas de polímero termoplásticas hidrófobas tienen un diámetro de partícula medio, medido por Espectroscopia de correlación de fotones de más de 10 nm y menos de 40 nm;
  - 25 - la cantidad de dicho colorante IR, sin tener en cuenta el contra-ión opcional, es más de 0,70 mg por m<sup>2</sup> de la superficie total de dichas partículas de polímero termoplásticas, medidas por Fraccionamiento Hidrodinámico; y
  - 30 - la cantidad de partículas de polímero termoplásticas hidrófobas en relación con el peso total de los ingredientes de la capa de formación de imagen es al menos 60%.

35 (ii) exposición de dicho precursor a luz de infrarrojo;

(iii) revelado de dicho precursor expuesto en una solución acuosa alcalina.

2. Un método para obtener una plancha de impresión litográfica según la reivindicación 1, teniendo dichas partículas de polímero termoplásticas hidrófobas un diámetro de partícula medio de más de 20 nm y menos de 36 nm.

3. Un método para obtener una plancha de impresión litográfica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores siendo la cantidad de colorante IR, sin tener en cuenta el contra-ión opcional, más de 1,00 mg por m<sup>2</sup> del total de la superficie de dichas partículas de polímero termoplásticas.

35 4. Un método para obtener una plancha de impresión litográfica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, siendo la cantidad de dichas partículas de polímero termoplásticas en relación con la cantidad total de los ingredientes de la capa de registro de imagen al menos 70%.

40 5. Un método para obtener una plancha de impresión litográfica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, siendo la cantidad de dichas partículas de polímero termoplásticas hidrófobas en relación con la cantidad de dicho aglutinante al menos 8.

45 6. Un método para la obtención de una plancha de impresión litográfica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo la capa de registro de imagen además un compuesto orgánico que comprende un grupo ácido fosfónico o al menos un grupo ácido fosfórico o una sal de los mismos.

50 7. Un método para la obtención de una plancha de impresión litográfica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores teniendo la luz IR utilizada para la exposición del precursor de plancha de impresión una densidad de energía, medido en la superficie del precursor de 200 mJ/cm<sup>2</sup> o menos.

8. Un método para la obtención de una plancha de impresión litográfica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores teniendo la solución acuosa alcalina un pH de  $\geq 10,0$ .

55 9. Un método de impresión litográfica que comprende las etapas de:

- suministrar la tinta y la fuente a la plancha de impresión obtenida según el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en una prensa de impresión:

60 - transferir la tinta al papel.