

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

(21) **PI0615229-5 A2**

(22) Data de Depósito: 18/08/2006
(43) Data da Publicação: 10/05/2011
(RPI 2105)



(51) *Int.Cl.:*
G03F 7/033
B41C 1/10

(54) Título: **PRECURSOR DE PLACA DE IMPRESSÃO DE FOTOPOLÍMERO E MÉTODO PARA PRODUZIR UMA PLACA DE IMPRESSÃO LITOGRAFICA**

(30) Prioridade Unionista: 26/08/2005 EP 05107827.7, 07/09/2005 US 60/714,751, 07/09/2005 US 60/714,751, 26/08/2005 EP 05107827.7

(73) Titular(es): AGFA GRAPHICS NV

(72) Inventor(es): ALEXANDER WILLIAMSON, HUMBERTUS VAN AERT, MARC VAN DAMME, WOJCIECH JAUNKY

(74) Procurador(es): Vieira de Mello Advogados

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006065436 de 18/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/023133 de 01/03/2007

(57) Resumo: PRECURSOR DE PLACA DE IMPRESSÃO DE FOTOPOLÍMERO E MÉTODO PARA PRODUZIR UMA PLACA DE IMPRESSÃO LITOGRAFICA. Expõe-se um precursor de placa de impressão de foto-polímero que compreende um revestimento fotossensível em um suporte, em que o dito revestimento fotossensível compreende uma composição que é fotopolimerizável na absorção de luz, a dita composição compreendendo pelo menos um ligante, um composto polimerizável, um sensibilizador e um foto-iniciador, caracterizado pelo fato de que o dito ligante é um copolímero que é dotado de uma Tg de pelo menos 70°C, e em que de 1 a 50 mol-% das unidades monoméricas do dito copolímero são substituídas por pelo menos um grupo ácido, tem uma sensibilidade muito alta e resistência das partes de imagem expostas contra reveladores alcalinos, quando expostas com um laser, mesmo se nenhuma etapa de preaquecimento for formada.



PI0615229-5

1/66

PRECURSOR DE PLACA DE IMPRESSÃO DE FOTOPOLÍMERO E
MÉTODO PARA PRODUZIR UMA PLACA DE IMPRESSÃO LITOGRAFICA

Campo da Invenção

Refere-se a presente invenção a um precursor de placa de impressão de foto-polímero que compreende um revestimento fotossensível em um suporte, em que o dito revestimento fotossensível compreende uma composição que é fotopolimerizável quando da absorção de luz, a dita composição compreendendo pelo menos um ligante, um composto polimerizável, um sensibilizador e um foto-iniciador.

A invenção também se refere, além disso, a um método destinado a produzir uma placa de impressão litográfica.

15 Antecedentes da Invenção

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

aceitadoras de água, repulsoras de tinta). Na chamada impressão "driográfica", a imagem litográfica consiste de áreas aceitadoras de tinta e contrárias a tinta (repulsora de tinta) e durante a impressão driográfica, somente tinta é aplicada à mestra. A imagem litográfica usualmente é preparada por exposição de uma imagem a uma composição fotopolimerizável revestida em um suporte e revelando a dita imagem. Essas composições fotopolimerizáveis são amplamente conhecidas na técnica e são não só usadas para precursores de placa de impressão, mas também, por exemplo, como foto-resistores para circuitos eletrônicos impressor.

As ditas composições fotossensíveis usualmente compreendem um aglutinante polimérico, um composto polimerizável insaturado e um foto-iniciador e frequentemente são de baixa sensibilidade, de maneira tal que a exposição tem de ser realizada por meio de lâmpadas de alta intensidade contínuas durante segundos até minutos.

Como um exemplo, essas composições fotopolimerizáveis de baixa sensibilidade são conhecidas a partir da DE 2 064 080 OS, em que o polímero aglutinante compreende copolímeros de ácido metacrílico / éster de ácido metacrílico de alquila de cadeia longa específicos, que preferentemente têm um número de ácido de 100 a 250. Essas composições estão expostas como aumentando a aderência a suportes de metal de qualquer espécie, em particular a superfícies de cobre, e as ca-

madas endurecidas que compreendem esses copolímeros estão descritas como tendo uma boa resistência contra reveladores.

A composição de resina fotossensível de acordo com EP 398 325 A compreende como um aglutinante uma mistura de um polímero hidrofóbico e um polímero hidrofílico, em que o polímero hidrofílico compreende grupos hidrofílicos como grupos de carboxila e o polímero hidrofóbico preferentemente compreende substituintes de cloro e tem uma temperatura de transição de vidro (Tg) não mais alta do que 5°C. As ditas composições estão expostas como sendo de utilidade para a produção de placas de impressão flexográficas com boa resistência à tinta.

De acordo com US 4.780.393 e US 4.940.647 as composições foto-polimerizáveis nelas expostas que compreendem um aglutinante polimérico, um composto polimerizável, um foto-iniciador e um corante leuco, têm vantagens, por exemplo, na sensibilidade e contraste. No Exemplo 1 estão demonstradas em cada caso películas resistentes a seco e a exposição é feita por meio de uma lâmpada de halogeneto de 5 kW indutada por ferro a curta distância.

Uma composição fotopolimerizável que compreende um sistema foto-iniciador específico e, opcionalmente, um aglutinante polimérico, encontra-se exposta na GB 1 576 217 como sendo dotada de uma boa sensibilidade à luzem combinação com uma alta densidade de

reticulação. De acordo com os exemplos a exposição tem de ser feita com lâmpadas de alta energia, por exemplo, uma lâmpada a arco de ponto "Xenokop" 8 kW, para uma chapa de circuito de cobre revestida.

5 Composições fotossensíveis com copolímeros aglutinantes que compreendem unidades de blocos poliméricos específicos são conhecidas, por exemplo, a partir da EP 718 695 A que resultam em um copolímero granular; a partir da US 5 348 844, em que um copolímero de bloco
10 linear de composição específica é misturado com um um copolímero de látex para proporcionar uma composição capaz de ser revelada em água; a partir da US 5.212.049 em combinação com um composto polimerizável específico; a partir da EP 480 335 A para resultar em aglutinantes
15 elastoméricos anfseílicos; a partir da US 4.248.960, em que o copolímero é colocado em uma lâmina separada; a partir da US 6.326.126 para aglutinantes de tercopolímeros específicos; a partir da US 6.017.678 para polímeros aglutinantes com pelo menos 4 blocos dseerentes;
20 e a partir da US 6.780.566 para composições que compreendem uma mistura de copolímeros específicos.

Mestras de impressão podem ser obtidas, por exemplo, pelo chamado método computador-para-película (CtF), em que várias etapas pré-impressão,
25 tais como seleção de caracteres, varredura, separação de cores, serigrafia, adornos, leiaute e imposição são realizados digitalmente e cada seleção de cor é transferida para película de artes gráficas utilizando-se um

ajustador de imagem. Depois de processamento, a película pode ser usada como uma máscara para a exposição de um material de formação de imagem que é chamado precursor de placa e depois de processamento da placa, obtém-se uma placa de impressão a qual pode ser usada como uma mestra.

Desde cerca de 1995, o chamado método "computador-para-placa" (CtP) alcançou grande interesse. Este método, também chamado "direto para-a-placa", desvia a criação de película porque o documento digital é transferido diretamente para um precursor de placa de impressão por meio de um chamado ajustador de placa. Um precursor de placa de impressão para CtP é frequentemente chamado de placa digital.

Para permitir a produção direta de imagens digitais para os precursores de placa de impressão, desenvolveram-se composições foto-polimerizáveis que são suficientemente sensíveis para serem expostas diretamente com um raio laser e, portanto tempos de pixel curtos. Como tempo de pixel entende-se no contexto da presente invenção o tempo efetivo que cada parte da placa de impressão é exposta pelo raio laser de varredura.

A grosso modo, as placas digitais podem ser divididas em três categorias: (i) placas de prata, que operam de acordo com o mecanismo de transferência de deposição de sal de prata; (ii) placas de fotopolímero UV/VIS que contêm uma composição foto-polimerizável

que endurece quando da exposição à luz; e (iii) placas térmicas (incluindo fotopolímero IR, Novolak e baseadas em látex) das quais o mecanismo de formação de imagem é disparado por aquecimento ou por conversão de luz-para-calor. As placas térmicas são sensibilizadas principalmente para lasers infravermelhos que emitem a 830 nm ou 1064 nm. As placas de fotopolímero típicas são sensibilizadas para luz visível, principalmente para exposição por um laser Ar (488 nm) ou um laser FD-YAG (532 nm). A disponibilidade em ampla escala dos diodos de laser azul ou violeta de baixo custo, originalmente desenvolvidos para armazenamento de dados por meio de DVD, tornou possível a produção de assentadores de placas operando sob comprimento de onda mais curto. Mais especificamente, lasers semicondutores emitindo de 350 a 450 nm têm sido realizados utilizando-se um material InGaN.

A partir da EP 1 403 043 são conhecidas camadas sensíveis a IR que compreendem um aglutinante de ester de ácido poliacrílico ou amida de ácido poliacrílico dotado de pelo menos um grupo de ácido carboxílico livre em cada unidade de repetição. O aglutinante está exposto como sendo um homopolímero ou um copolímero e preferentemente tem uma Tg que varia de 70 a 300°C. Aglutinantes assemelhados também podem ser encontrados na EP 1 403 042, EP 1 403 041 e EP 1 176 467.

A partir da EP 1 349 006 são conhecidas composições foto-polimerizáveis com alta sensibilidade

à luz UV, violeta e azul, que compreende sensibilizadores específicos e em que o aglutinante usado nos exemplos é um copolímero de metacrilato/ácido metacrílico dotado de uma Tg de mais de 100°C.

5 Nas placas de fotopolímeros, em particular em placas de alta sensibilidade, foi observado que o processo de polimerização durante a exposição frequentemente chega a um final antes que todas as áreas expostas tenham resistência suficiente para não serem
10 dissolvidas por um revelador aquoso. Constatou-se que, este ponto, onde pouca ou nenhuma outra polimerização ocorre, pode ser superado por uma etapa chamada de pré-aquecimento. A etapa de pré-aquecimento usualmente é feita diretamente depois da exposição à luz, em particular quando se utilizam lasers visíveis ou UV, e tipicamente consiste de aquecimento do precursor de placa de impressão durante 10 segundos a 1 minuto a temperaturas na faixa de 90°C a 150°C para promover polimerização antes da etapa de revelação. Esta etapa é desfavorável uma vez que ela requer equipamento especial e
20 tempo extra para a realização do processo de manufatura. Adicionalmente, a etapa de pré-aquecimento pode fazer com que artefatos na imagem impressa tais como os chamados asteróides possam ser evitados pela presente
25 invenção.

Sumário da Invenção

Constitui um objeto da a presente invenção proporcionar um precursor de placa de impressão de fo-

topolímero que pode ser exposto por um laser de baixa intensidade, e que tem resistência suficiente da composição endurecida no sentido da imagem, mesmo se nenhuma etapa de pré-aquecimento é feita entre a exposição e a
5 revelação, e que pode ser processada por reveladores alcalinos sem perder partes da imagem.

Surpreendentemente o objeto da presente invenção pode ser conseguido por um precursor de placa de impressão de fotopolímero com uma composição fotopolimerizável que compreende pelo menos um aglutinante,
10 um composto polimerizável, um sensibilizador e um fotoiniciador, em que o dito aglutinante é um copolímero que tem uma Tg de menos que 70°C e em que 1 a 50 mol-% das unidades monoméricas do dito copolímero contêm pelo
15 menos um grupo ácido. O precursor de placa de impressão da presente invenção é um precursor de placa de impressão flexográfica ou litográfica, sendo esta última altamente preferida.

Em particular, o objeto da presente invenção pode ser alcançado por meio de um método de produção de uma placa de impressão litográfica que compreende as etapas de se proporcionar um precursor de placa de impressão de fotopolímero tal como definido em qualquer uma das reivindicações, submeter o dito precursor
20 de placa de impressão a exposição com um laser e processar o precursor de placa de impressão em um revelador alcalino aquoso.

Concretizações preferidas do precursor de

placa de impressão ande do método para preparar uma placa de impressão litográfica com o mesmo encontram-se definidas nas reivindicações dependentes.

Descrição Detalhada da Invenção

5 The presente invenção refere-se a um precursor de placa de impressão de fotopolímero que compreende um revestimento a revestimento fotossensível on a support, wherein said revestimento fotossensível comprises a composition that is
10 fotopolímeroizable upon absorption of light, said composition comprising at least one aglutinante, a polímeroizable compound, a sensibilizador e um fotoiniciador, caracterizado pelo fato de que o dito aglutinante é um copolímero que tem uma Tg de menos que
15 70°C e em que de 1 a 50 mol-% das unidades monoméricas do dito copolímero contêm pelo menos um grupo ácido.

A temperatura de transição do vidro (Tg) de acordo com a presente invenção é determinada por calorimetria de varredura dseerencial (DSC).

20 Muito embora o precursor de placa de impressão de fotopolímero da presente invenção também possa ser usado vantajosamente para exposição de alta intensidade e também quando se utiliza uma etapa de pré-aquecimento, as vantagens da presente invenção são
25 particularmente relevantes para exposição a laser com média a baixa energia e sem etapa de pré-aquecimento, em particular quando se utiliza UV ou luz visível.

Não se conhecendo o mecanismo subjacente,

o aglutinante de baixa Tg resulta em uma Tg global mais baixa para a fotocamada, que poderá permitir dseusão mais fácil das espécies fotoiniciadoras e dos monômeros de propagação através da matriz de fotopolimerização, que resulta em um maior grau de polimerização sem a necessidade de usar pré-aquecimento para elevar a temperatura da fotocamada acima da Tg. Possivelmente, uma vez que a irradiação com um laser visível produz pouco calor, a vantagem de um aglutinante de baixa Tg pode ser mais acentuada para sistemas sensíveis à luz visível do que para sistemas sensíveis a IR em que calor é produzido durante a irradiação.

Em uma concretização preferida da presente invenção a composição foto-polimerizável é sensível a comprimentos de onda entre 300 e 1200 nm, em particular entre 300 e 600 nm, e particularmente preferidos entre 350 e 450 nm. Prefere-se que a composição foto-polimerizável seja dotada de uma alta sensibilidade, em particular que a exposição mínima necessária para a formação de imagem, medida na superfície da placa, seja de 100 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ou menos.

O aglutinante da presente invenção pode ser selecionado a partir de uma ampla série de copolímeros orgânicos tais como presentemente reivindicados. O copolímero pode ser polimerizado a partir de dois, três, quatro ou mais monômeros dseerentes misturados e preferentemente contém dois ou mais monômeros dseerentes. No contexto da presente invenção monômeros dsee-

rentes signseica monômeros de estrutura química dsee-
rente. Os monômeros dseerentes podem ser distribuídos
no copolímero aglutinante da presente invenção de qual-
quer maneira, por exemplo, aleatoriamente ou como blo-
5 cos. Em uma concretização preferida da presente inven-
ção, os monômeros dseerentes são distribuídos aleatori-
amente e/ou compreendem blocos com um comprimento médio
de menos que 20 unidades monoméricas.

O aglutinante da presente invenção também
10 pode ser uma composição de dseerentes copolímeros, na
medida em que a Tg média da composição seja menor do
que 70°C e de 1 a 50 mol-% das unidades monoméricas na
dita composição contenham pelo menos um grupo ácido.

A Tg do aglutinante de acordo com a pre-
15 sente invenção preferentemente é menor do que 60°C, em
particular menor do que 50°C, e particularmente prefe-
rido menor do que 30°C. Entretanto, este valor é de-
pendente da quantidade de aglutinante usado na fotoca-
mada. Por exemplo, quando se utiliza uma quantidade
20 maior de aglutinante, torna-se mais importante que a Tg
seja baixa, do que quando se utiliza uma quantidade
mais baixa de aglutinante, devido ao fato de que uma
pequena quantidade de aglutinante será de menos influ-
ência na Tg total do que uma quantidade maior de aglu-
25 tinante. A quantidade de aglutinante(s) geralmente
varia de 10 a 90 %, em peso, preferentemente 20 a 80%,
em peso, em relação ao peso total dos components não-
voláteis da composição.

Em uma concretização preferida da presente invenção, de 2 a 30 mol-% e particularmente preferido de 5 a 25 mol-% das unidades monoméricas do dito copolímero contêm pelo menos um grupo ácido.

5 O grupo ácido de acordo com a presente invenção preferentemente é compreendido por um grupo de ácido carboxílico ($-\text{COOH}$), um grupo de anidrido carboxílico ($-(\text{CO})\text{O}(\text{CO})-$), um grupo sulfo ($-\text{SO}_3\text{H}$), um grupo imido ($\text{HN}=\text{}$), um grupo fosfono ($-\text{PO}(\text{OH})_2$), um grupo N-
10 acil sulfonamido ($-\text{SO}_2\text{NH}-\text{COR}$), ou um grupo hidroxila fenólico ($-\text{fenil}-\text{OH}$).

Particularmente preferidos como aglutinantes da presente invenção são os copolímeros que compreendem grupos de ácido carboxílico como grupo ácido, em
15 particular copolímeros que contêm unidades monoméricas de ácidos carboxílicos α,β -insaturados e/ou unidades monoméricas de ácidos bicarboxílicos α,β -insaturados, preferencialmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido maléico ou ácido itacônico.

20 Exemplos úteis particulares de copolímeros são aqueles que contêm unidades de ácido (met)acrílico, ácido itacônico e /ou ácido crotônico em conjunto com unidades de alquila (met)acrilatos, alquila (met)acrilatos substituídos (tais como hidroxietil-
25 metacrilato), fluoroalquila (met)acrilatos, alil (met)acrilatos e/ou (met)acrilonitrila. Igualmente adequados são os copolímeros que contêm unidades de anidrido maléico, ácido maléico ou monoalquila de ácido

maléico, ésteres de alquilenoxi ou aminoalquilenoxi. Entre esses estão, por exemplo, copolímeros que contêm unidades de anidrido maléico e estireno, éteres ou ésteres não-saturados ou hidrocarbonetos alseáticos não-saturados e os produtos de esterseicação obtidos a partir desses copolímeros.

Outros aglutinantes adequados são produtos capazes de ser obtidos a partir da reação de polímeros que contêm hidroxila com anidridos bicarboxílicos intramoleculares, tais como anidrido maléico ou anidrido (met)acrílico. Outros aglutinantes de utilidade são polímeros em que estão presentes grupos com átomos de hidrogênio ácido, que foram modseicados por reação de grupos de $-CO_2H$, $-OH$ ou $-NH_2$ com, por exemplo, compostos que contêm grupos de isocianato, hidroxila, carboxila ou epóxi. Igualmente adequados são os polímeros com grupos de hidroxila alseático ou aromático, por exemplo copolímeros que contêm unidades de (met)acrilatos de hidroxialquila, álcool de alil, hidroxistireno ou álcool vinílico, bem como resinas epóxi, a partir do momento em que elas carreguem um número suficiente de grupos de OH livres.

Os polímeros orgânicos usados como aglutinantes têm um peso molecular médio típico M_w entre 600 e 2000000, preferencialmente entre 1000 e 500000. Preferência é dada ainda aos polímeros que são dotados de um número ácido situado entre 10 a 250, preferencialmente 20 a 200, ou um número de hidroxila entre 50 e

750, preferencialmente entre 100 e 500.

Em uma concretização preferida da presente invenção a composição foto-polimerizável compreende um estabilizador de radical. O dito estabilizador de radical pode ser selecionado a partir de estabilizadores de radical conhecidos. Compostos de utilidade como estabilizadores de radical da presente invenção são também conhecidos como antioxidantes ou depuradores de radical que são usados como aditivos para, por exemplo, polímeros. Preferencialmente, o estabilizador de radical utilizado na presente invenção é um composto selecionado a partir do grupo que consiste de fenóis, fosfitos orgânicos, fosfonitos orgânicos, aminas, hidroxilaminas, lactonas, hidroquinonas, compostos de enxofre bivalentes tais como tio-éteres e tio-ésteres, complexantes metálicos, em que fenóis compreendem compostos de mono-, di- e triidroxseenil, e em particular o estabilizador de radical usado na presente invenção é um composto selecionado a partir do grupo que consiste de fenóis retardados, hidroquinonas O-alquiladas, fosfitos orgânicos, fosfonatos orgânicos, aminas aromáticas, aminas retardadas, dialquil hidroxilaminas, benzofuranonas e dialquil tiodipropionatos.

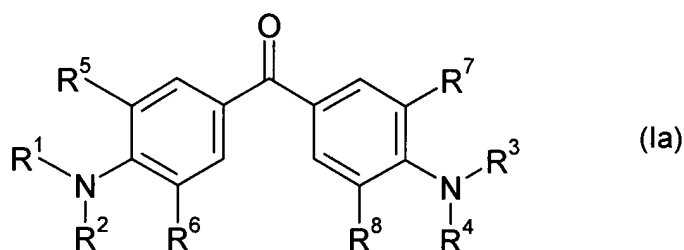
Os estabilizadores de radical são preferencialmente incorporados na composição foto-polimerizável da presente invenção em uma quantidade de 0,01 a 5%, em peso, em particular de 0,015 a 3%, em peso, com relação ao peso total dos compostos não-

voláteis da composição foto-polimerizável.

Um corante de sensibilização (sensibilizador) preferencialmente usado na presente invenção, quando incorporado na composição foto-polimerizável, tem um comprimento de onda de absorção variável de 300 a 1200 nm, preferencialmente de 300 a 600 nm e particularmente preferidos de 350 a 450 nm, e torna a placa de impressão de fotopolímero sensível à luz dentro das ditas faixas de comprimentos de onda.

Em uma concretização preferida da presente invenção, utiliza-se um sensibilizador que é dotado de uma solubilidade em metil etil cetona de, pelo menos, 15 g/kg, preferencialmente de 15 a 250 g/kg, medida a 20°C.

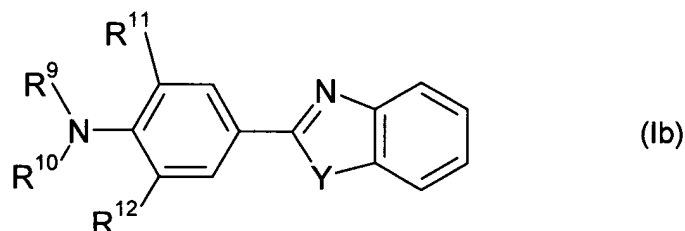
Os corantes de sensibilização conhecidos podem ser usados na composição da presente invenção. Classes adequadas incluem compostos de dialquilamino-benzeno tais como (Ia) e (Ib)



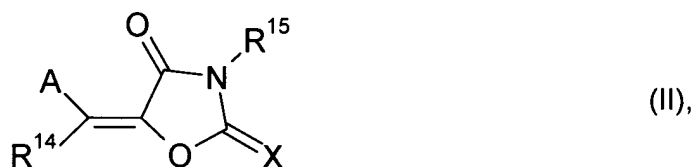
20

em que cada um de R¹ até R⁴, que são independentemente uns dos outros, um grupo de alquila dotado de 1 a 6 átomos de carbono (grupo de C₁₋₆ alquila), e cada um de R⁵ a R⁸ é um átomo de hidrogênio ou um

grupo de C₁₋₆ alquila, a partir do momento em que R¹ e R², R³ e R⁴, R¹ e R⁵, R² e R⁶, R³ e R⁷, ou R⁴ e R⁸, possam ser aglutinados uns aos outros para formarem um anel;



5 em que cada um de R⁹ e R¹⁰, que são independentemente um do outro, é um grupo de C₁₋₆ alquila, cada um de R¹¹ e R¹², que são independentes um do outro, é um átomo de hidrogênio ou um grupo de C₁₋₆ alquila, Y é um
 10 átomo de enxofre, um átomo de oxigênio, dialquilmetileno ou -N(R¹³)-, e R¹³ é um átomo de hidrogênio ou um grupo de C₁₋₆ alquila, a partir do momento em que R⁹ e R¹⁰, R⁹ e R¹¹, ou R¹⁰ e R¹², possam ser aglutinados uns aos outros para formarem um anel, tal como se encontra
 15 discutido em EP 1 148 387 A1; compostos de acordo com a fórmula (II)



em que A representa um anel heterocíclico ou anel
 20 aromático opcionalmente substituído, X representa um átomo de oxigênio, um átomo de enxofre ou -N(R¹⁶)-, R¹⁴, R¹⁵ e R¹⁶ cada um de independentemente representa um átomo de hidrogênio ou um grupo de átomos

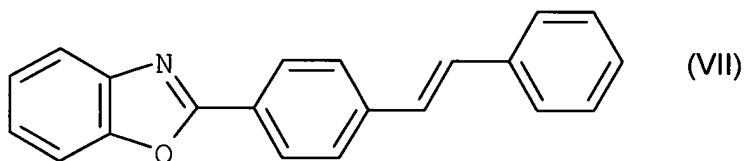
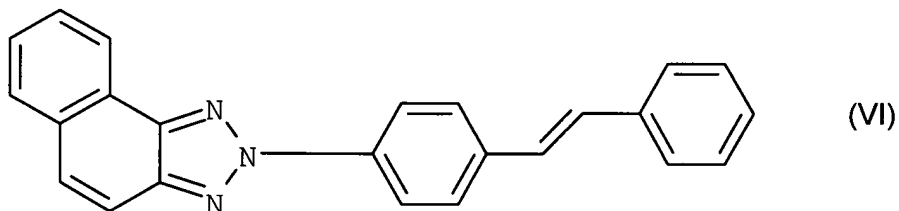
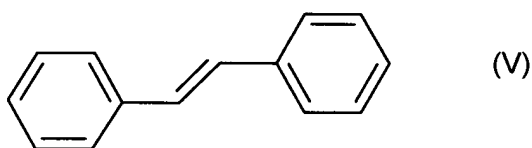
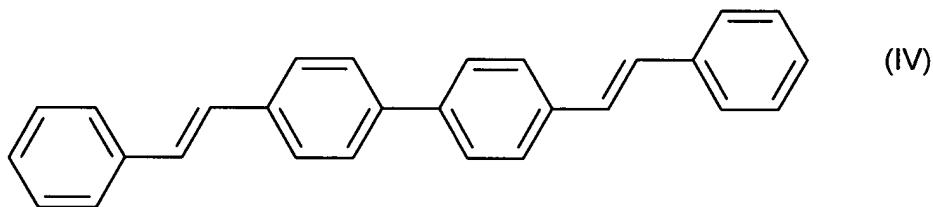
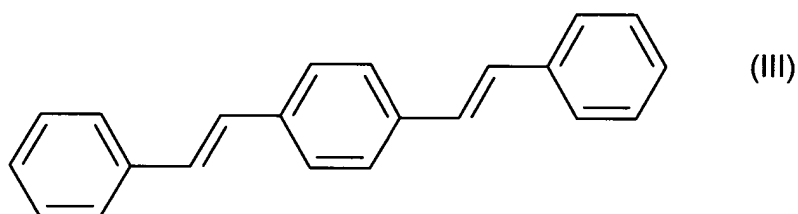
não-metálicos monovalentes e A e R¹⁴, ou R¹⁵ e R¹⁶ podem ser ligados entre si para formarem um anel alseático ou um aromático, tal como exposto em EP 1 280 006 A2; compostos de 1,3-diidro-1-oxo-2H-indeno tais como expostos em EP 1 035 435 A2; os corantes de sensibilização expostos em EP 1 048 982 A1, EP 985 683 A1, EP 1 070 990 A1 e EP 1 091 247 A2; e/ou um agente de luminosidade óptica.

Para se conseguir uma sensibilidade muito alta, prefere-se um agente de luminância óptica como um sensibilizador. Um agente de luminância óptica típico, também conhecido como "agente de branqueamento fluorescente", é um composto orgânico incolor a fracamente colorido que é capaz de absorver luz que tem um comprimento de onda na faixa de 300 a 450 nm e de emitir a energia absorvida como luz fluorescente que tem um comprimento de onda na faixa entre 400 e 500 nm. Uma descrição do princípio físico e da química dos agentes de luminância óptica está apresentada em Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Electronic Release, Wiley-VCH 1998. Basicamente, o agente de luminância óptica adequado contém sistemas π -elétrons que compreendem um núcleo carbocíclico ou a heterocíclico. Representantes adequados destes compostos são, por exemplo, stilbenos, distirilbenzenos, distirilbseenilos, divinilstilbenos, triazinilaminostilbenos, stilbeniltriazóis, stilbenilnaftotriazóis, bis-triazolstilbenos, benzoxazóis, bisfenilbenzoxazóis,

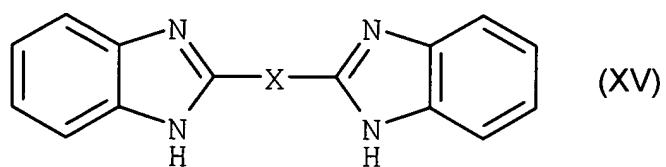
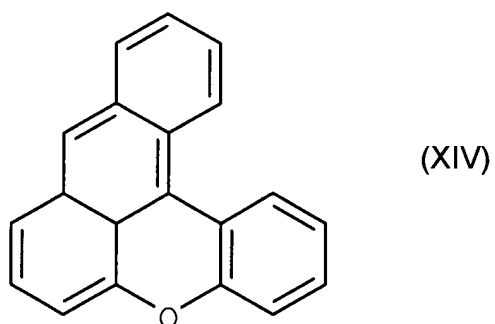
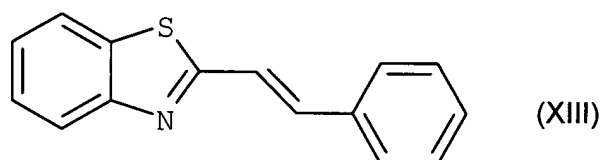
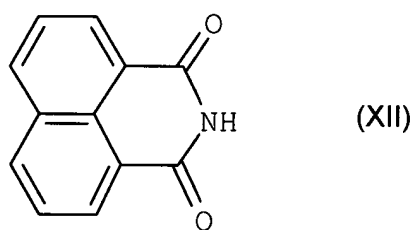
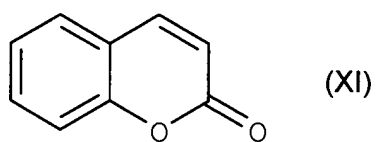
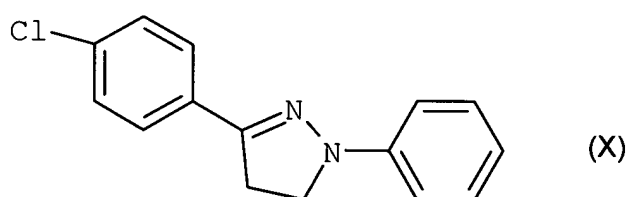
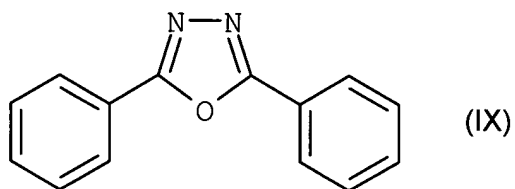
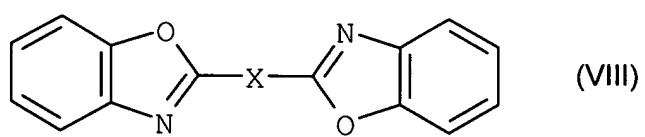
stilbenilbenzoxazóis, bis-benzoxazóis, furanos, benzo-
 furanos, bis-benzimidazóis, dseenilpirazolinas, dseeni-
 loxadiazóis, cumarinas, naftalimidas, xantenos, carbo-
 5 estirilos, pirenos e derivados de 1,3,5-triazinil, e
 compostos de divinilfluoreno.

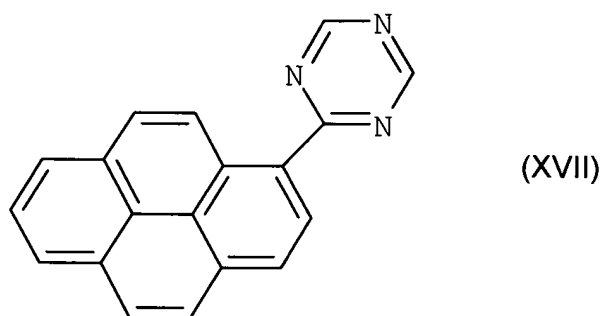
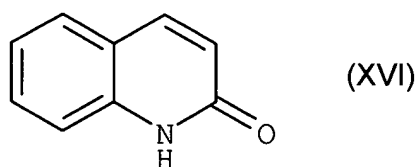
Mais especseicamente, agente de luminância
 óptica dotado de uma estrutura de acordo com uma das
 seguintes fórmulas são adequados como sensibilizador
 para o uso na composição da presente invenção:

10

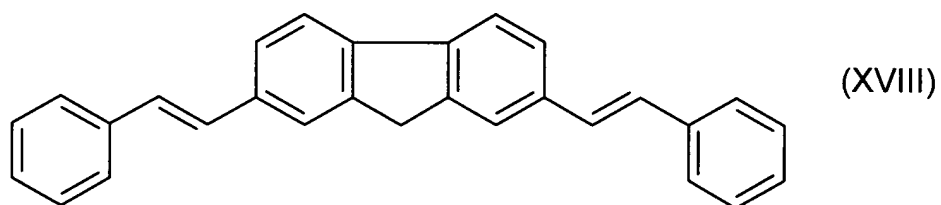


15

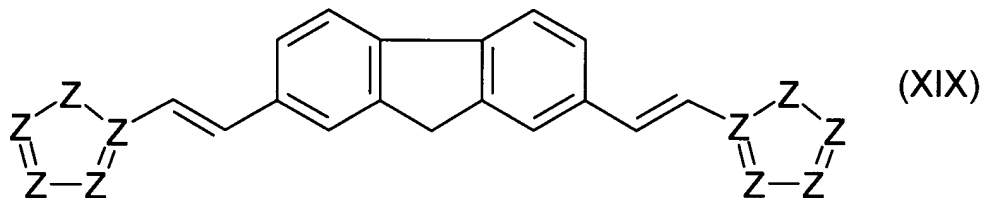




5

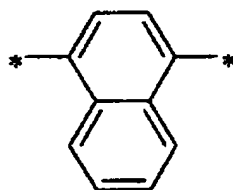
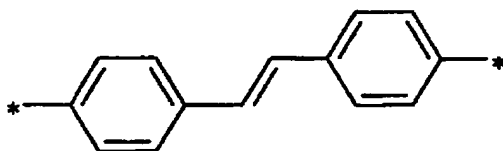
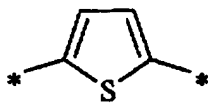


10



em que os Z, mutuamente independentes, significam átomos não-metálicos, de não-hidrogênio, em que X é um dos seguintes grupos, * indicando a posição de vinculação nas fórmulas anteriormente expostas:

15

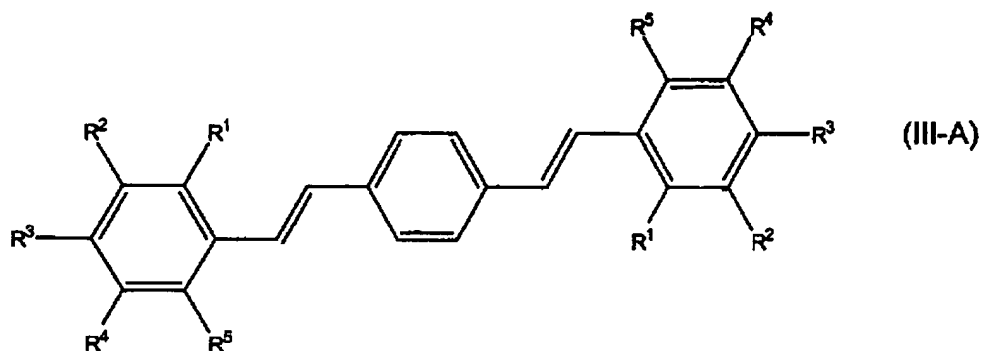


e em que um ou mais dos núcleos em cada uma das fórmulas anteriores (III) a (XIX) podem ser independentemente substituídos por um ou mais grupos selecionados a
 5 partir de alquila, alcoxila, alquilcarbonil, alcóxicarbonil, acilóxi, carboxila, nitrilo, amino, hidroxila, alquilsulfonil e aminossulfonil.

Agentes de luminância óptica especialmente adequados são os compostos que são capazes de ser dis-
 10 solvidos em solventes orgânicos. Os agentes de luminância óptica podem ser usados como composto único ou como mistura de diversos materiais. A quantidade global destes compostos varia de 0,1 a 10 %, em peso, preferencialmente 0,5 a 8 %, em peso com relação ao peso
 15 total dos compostos não-voláteis na composição foto-

polimerizável.

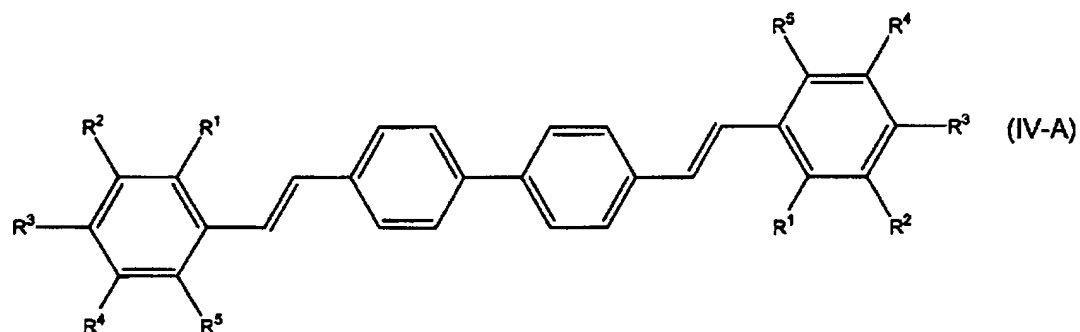
Agentes de luminância óptica altamente preferidos incluem compostos da fórmula (III-A) a (XII-A) e (XIV-A) a (XVII-A):



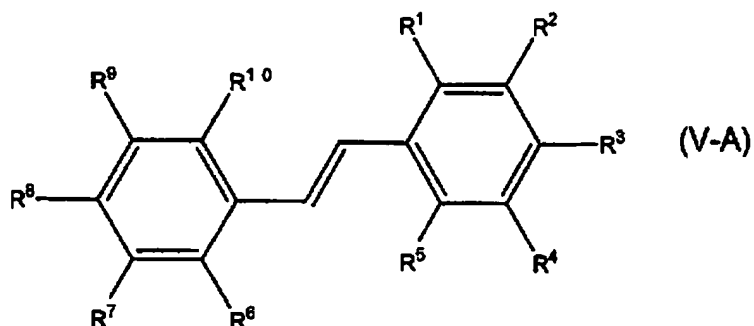
5

em que

- a) R^1 representa metil, e R^2 a R^5 cada um deles representa H,
- b) R^2 a R^4 representam metóxi, e R^1 e R^5 representam H,
- 10 c) R^1 representa CN, e R^2 a R^5 cada um deles representa H ou
- d) R^3 representa CN, e cada um de R^1 , R^2 , R^4 e R^5 representa H;

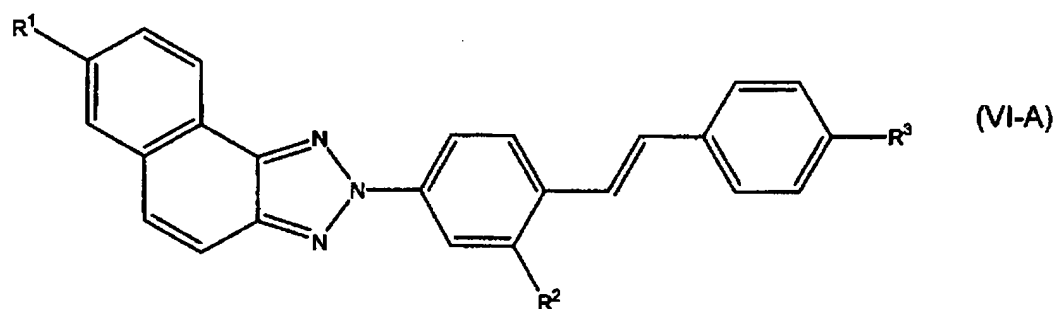


- 15 em que cada um de R^1 a R^4 representa H, e R^5 representa metoxila;



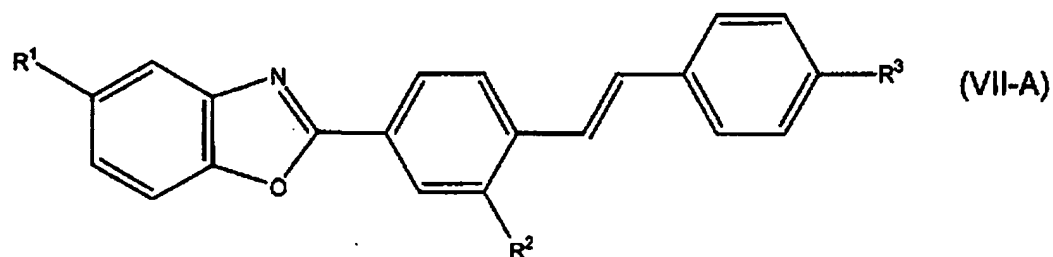
em que

- a) R^1 a R^{10} cada um deles representa H,
 b) R^1 , R^2 e cada um de R^4 a R^{10} representa H, ande R^3 re-
 5 apresenta metoxila ou
 c) R^1 , R^2 , R^4 a R^7 , R^9 e R^{10} cada um deles representa H,
 e R^3 e R^8 cada um deles representa metoxila;



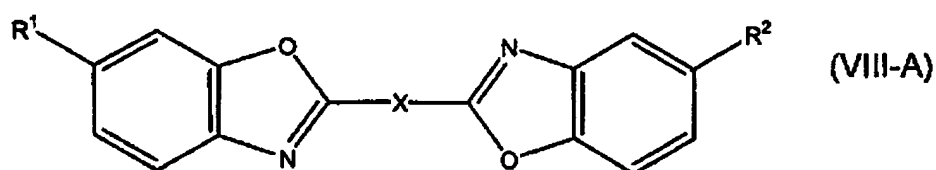
em que

- 10 a) R^1 e R^3 representam H, e R^2 representa ácido fenil-sulfônico ou sais de ácido fenilsulfônico ou
 b) R^1 representa H, R^2 representa CN e R^3 representa Cl;



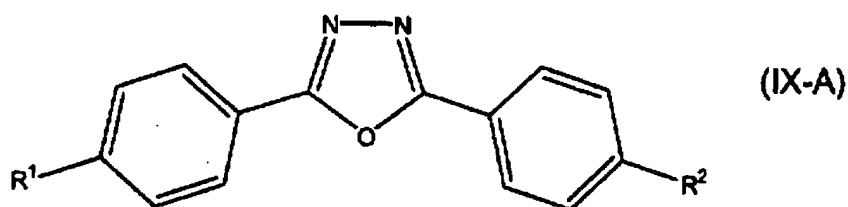
em que

- a) R^1 representa t-butil, R^2 representa H e R^3 representa fenil,
- b) R^1 representa metil, R^2 representa H, e R^3 representa carboximetil ou
- 5 c) R^1 representa H, R^2 representa H, e R^3 representa 2-(4-metil-oxa-3,3-diazol);

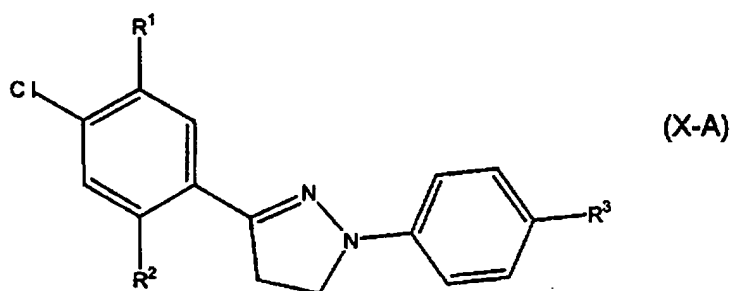


em que

- 10 a) X representa 4,4'-estilbenodiil, e cada um de R^1 e R^2 representa H,
- b) X representa 2,5-tiofenediil, e R^1 e R^2 cada um representa t-butil,
- 15 c) X representa 1,4-naftalenediil, e R^1 e R^2 cada um representa H ou
- d) X representa 1,1-etenodiil, e R^1 e R^2 cada um representa metil;

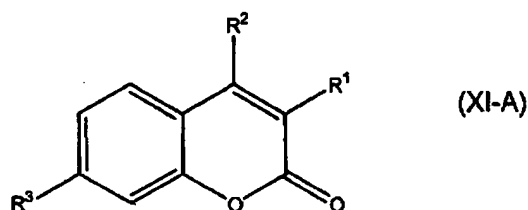


- 20 em que R^1 e R^2 cada um representa dietilamino;



em que

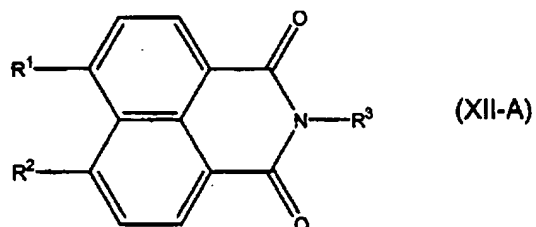
- a) R^1 e R^2 cada um representa H, e R^3 representa SO_2NH_2 ,
 b) R^1 e R^2 cada um representa H, e
 5 R^3 representa $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 c) R^1 e R^2 cada um deles representa H, e
 R^3 representa $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 d) R^1 e R^2 cada um deles representa H, e R^3 representa
 SO_2CH_3 ou
 10 e) R^1 e R^2 cada um deles representa H, e R^3 representa
 $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;



em que

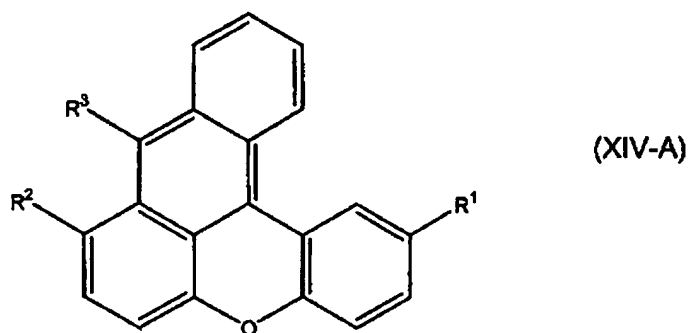
- a) R^1 representa H, R^2 representa Me, e R^3 representa
 15 dietilamino,
 b) R^1 representa fenil, R^2 representa H, e
 R^3 representa 2-N-naftatriazolil,
 c) R^1 representa H, R^2 representa metil, e R^3 representa
 OH,
 20 d) R^1 representa fenil, R^2 representa H, e

- R^3 representa NH-(4,6-dicloro)-(1,3,5)-triazina ou
 e) R^1 representa Ph, R^2 representa H, e
 R^3 representa 1-(3-metilpirazolinil);



5 em que

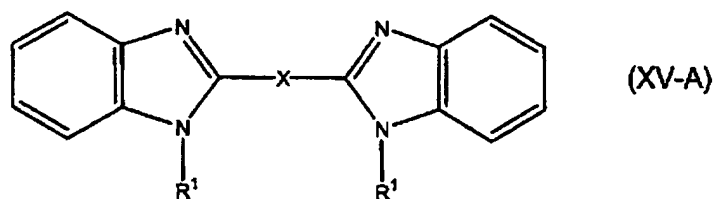
- a) R^1 representa H, R^2 representa metoxila, e R^3 representa metil; ou
 b) R^1 e R^2 cada um deles representa OEt, e R^3 representa metil;



10

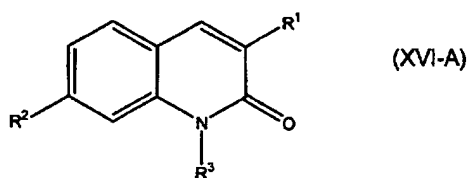
em que

- a) R^1 e R^2 cada um representa metil, e R^3 representa H
 ou
 b) R^1 e R^2 cada um representa metil, e R^3 representa
 15 carboximetil;

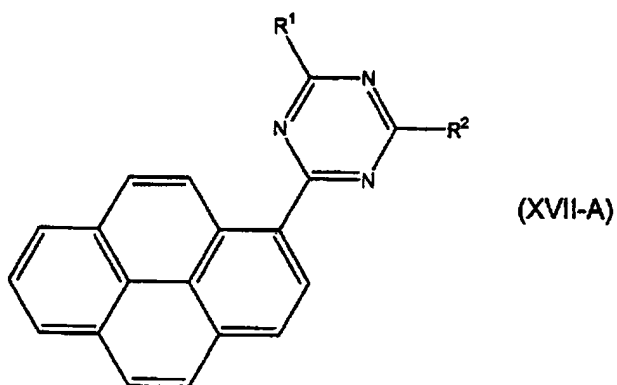


em que

- a) X representa 1,2-etenediil, e R¹ representa Me ou
 5 b) X representa 4,4'-etilbenodiil, e R¹ representa
 metil;



em que R¹ representa Ph, R² representa dietilamino, e R³
 representa etil; e

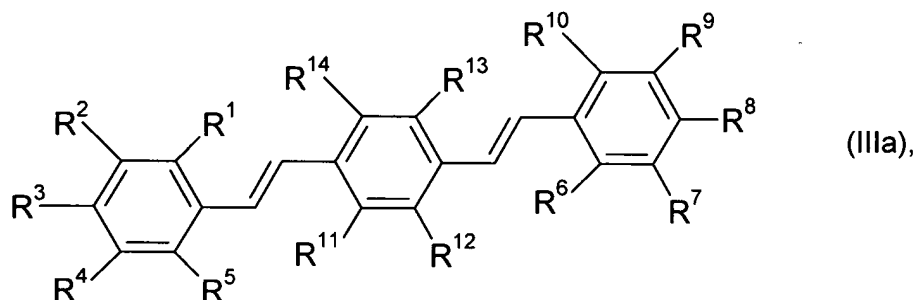


10

em que R¹ e R² cada um representa metoxila.

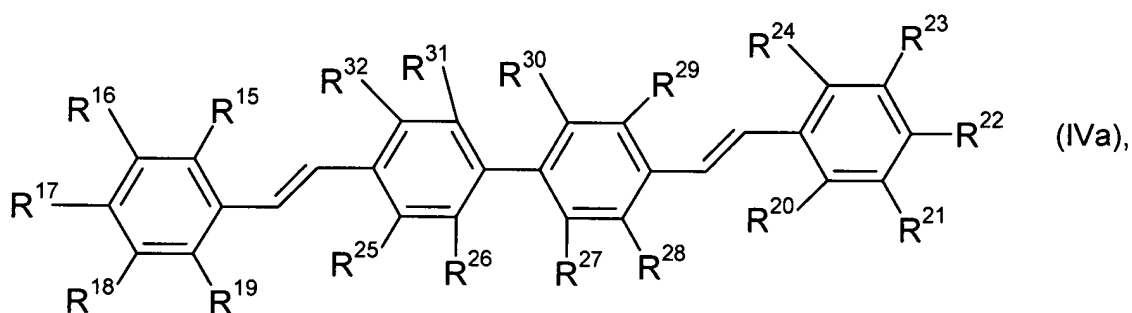
A partir desses sensibilizadores, os seguintes compostos das fórmulas (IIIa) e/ou (IVa) são particularmente preferidos:

15



em que

R^1 a R^{14} independentemente representam um átomo de
 5 hidrogênio, um grupo de alquila, um grupo de alcoxila,
 a grupo de ciano ou um átomo de halogênio,
 e pelo menos um de R^1 a R^{10} representa um grupo de alco-
 xila dotado de mais que 1 átomo de carbono;



em que

R^{15} a R^{32} independentemente representam um átomo de
 hidrogênio, um grupo de alquila, um grupo de alcoxila,
 a grupo de ciano ou um átomo de halogênio,
 15 e pelo menos um de R^{15} a R^{24} representa um grupo de al-
 coxila tendo mais do que 1 átomo de carbono. Os grupos
 de alquila e alcoxila da presente invenção podem ser
 opcionalmente substituídos e seu substituinte pode ser
 selecionado para ajustar a solubilidade do sensibiliza-
 20 dor e pode ser, por exemplo, halogênio, éster, éter,

tioeter ou hidroxila. Os grupos de alquila ou alcoxila podem ser de cadeia normal ou cíclica, mas prefere-se uma cadeia ramseicada para os sensibilizadores das fórmulas (IIIa) e (IVa).

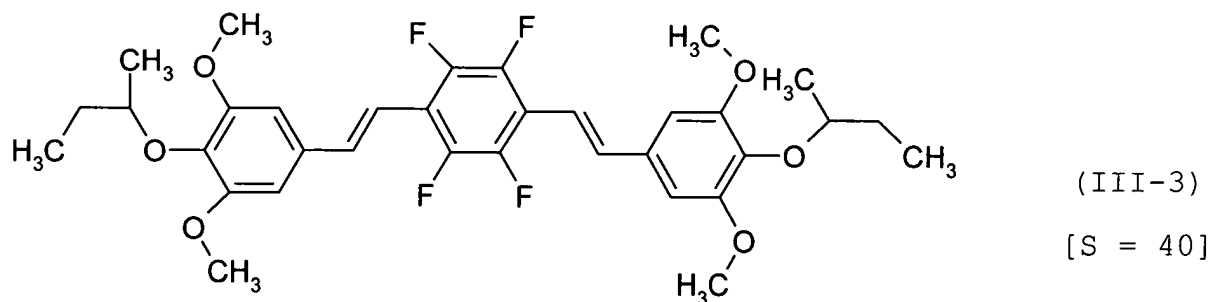
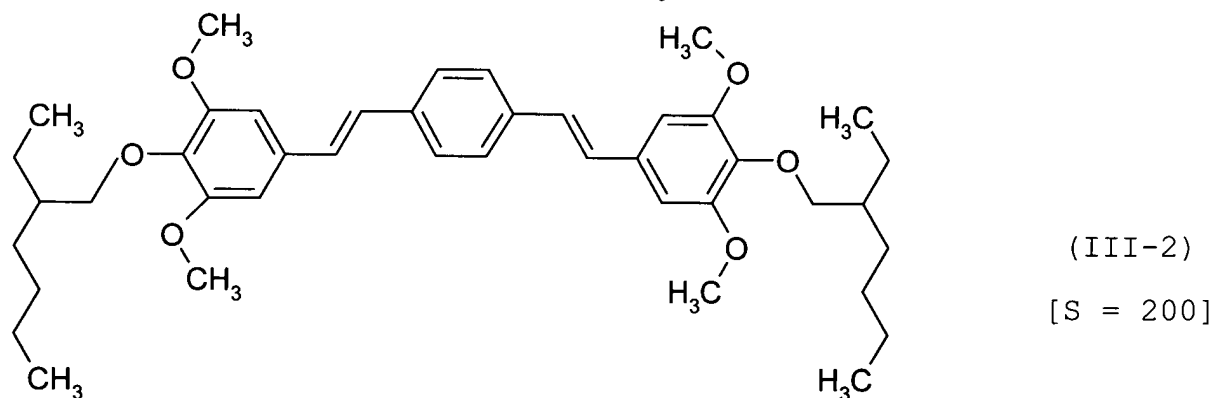
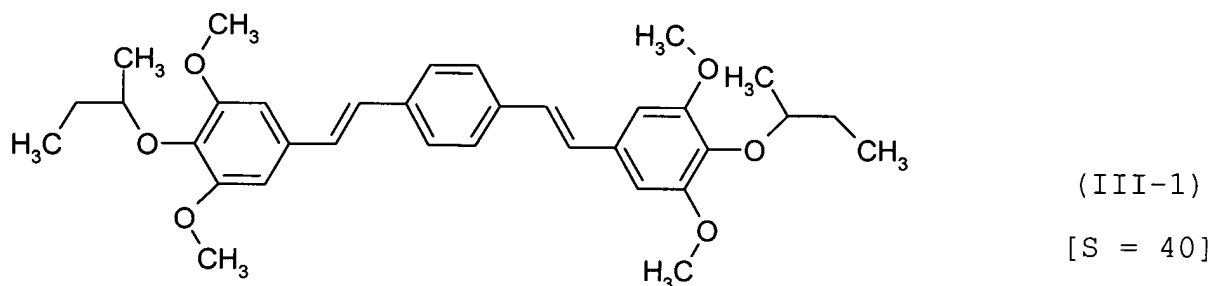
5 Vantagens particulares são conseguidas com sensibilizadores da fórmula (IIIa), em que R^1 , R^5 , R^6 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} e R^{14} independentemente representam um átomo de hidrogênio, um átomo de flúor ou um átomo de cloro, em particular R^1 , R^5 , R^6 , e R^{10} são um átomo de
10 hidrogênio; R^2 a R^4 , R^7 a R^9 , independentemente são grupos de alcoxila; e pelo menos dois dos grupos de alcóxila são ramseicados e têm de 3 a 15 átomos de carbono. Especialmente preferidos para a presente invenção são os sensibilizadores da fórmula (IIIa) tal como exposta
15 anteriormente, em que R^2 , R^4 , R^7 , R^9 independentemente representam um grupo de metoxila e R^3 e R^8 independentemente são grupos de alcóxila ramseicados dotados de 3 a 15 átomos de carbono.

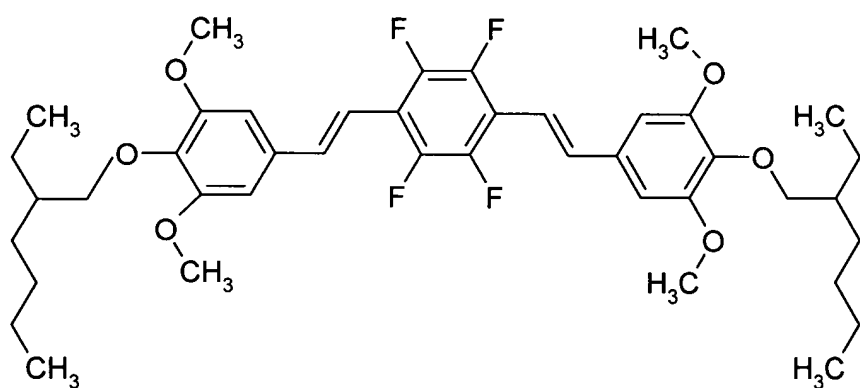
 Vantagens particulares são igualmente conseguidas com sensibilizadores da fórmula (IVa), em que
20 R^{15} , R^{19} , R^{20} , R^{24} , R^{25} a R^{32} , independentemente representam um átomo de hidrogênio, um átomo de flúor, ou um átomo de cloro, em particular R^{15} , R^{19} , R^{20} , R^{24} sendo um átomo de hidrogênio; R^{16} a R^{18} , R^{21} a R^{23} , independentemente
25 mente são grupos de alcóxila; e pelo menos dois dos grupos de alcóxila são ramseicados e têm de 3 a 15 átomos de carbono. Especialmente preferidos para a presente invenção são os sensibilizadores das fórmulas (I-

Va) tais como expostas anteriormente, em que R^{16} , R^{18} , R^{21} , R^{23} independentemente representam um grupo de metoxila e R^{17} e R^{22} independentemente compreendem grupos de alcóxila ramseicados dotados de 3 a 15 átomos de carbono.

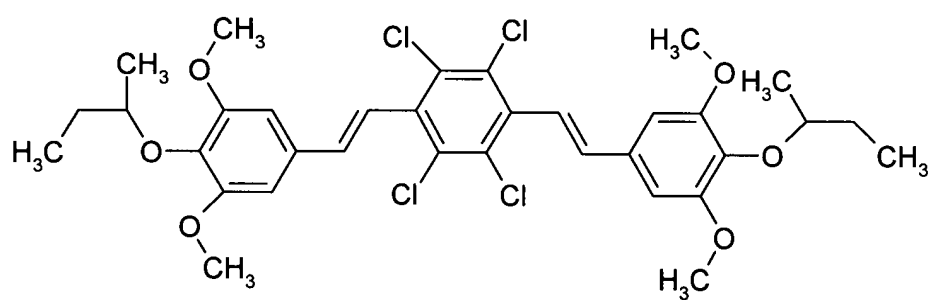
As estruturas seguintes são exemplos de sensibilizadores preferidos da presente invenção e sua solubilidade S é dada em parênteses como g sensibilizador/kg metil etil cetona medido a 20°C.

10

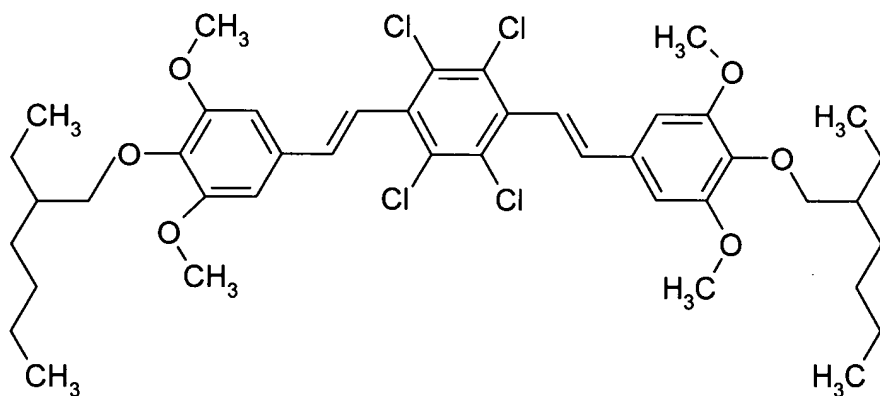




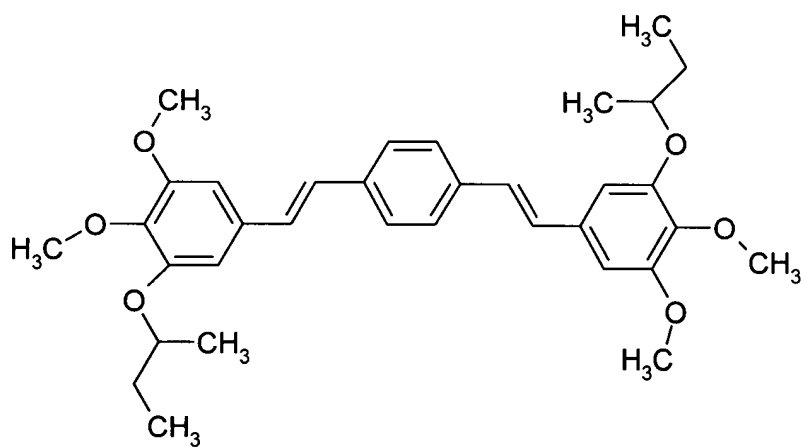
(III-4)
[S = 200]



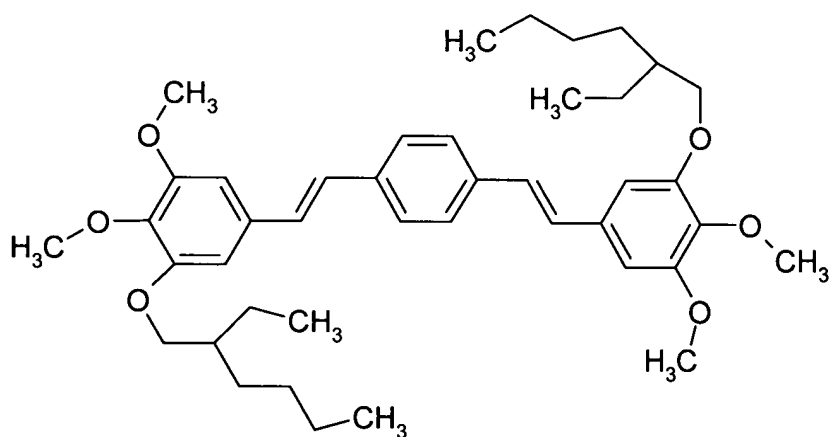
(III-5)
[S = 8]



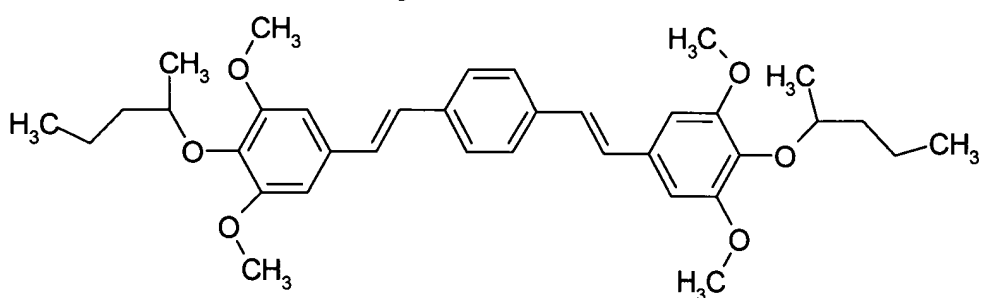
(III-6)
[S = 60]



(III-7)

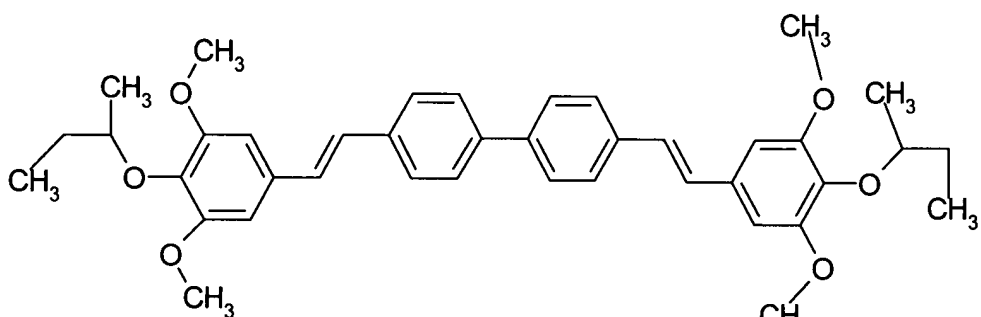


(III-8)



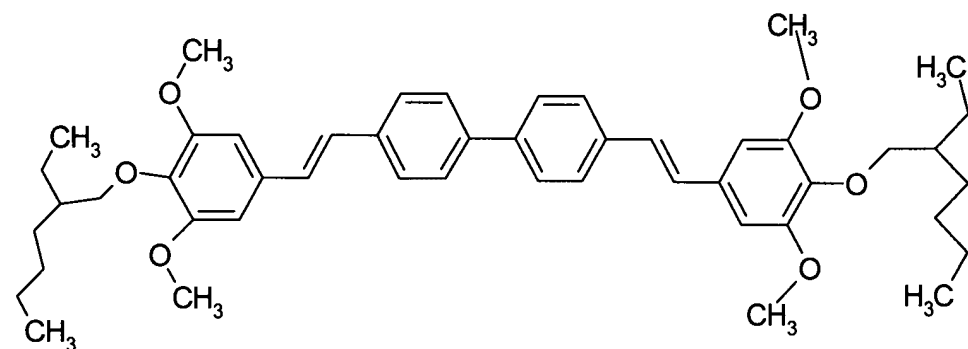
(III-9)

[S = 60]



(IV-1)

[S = 80]



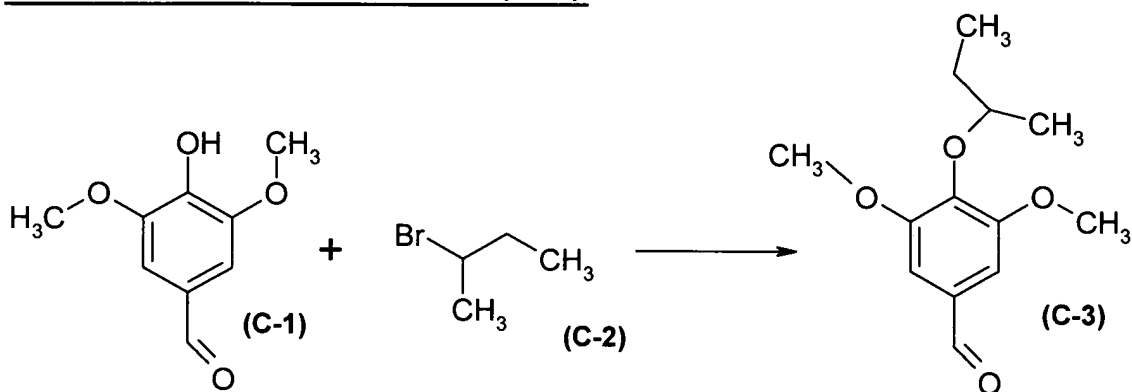
(IV-2)

[S = 150]

A maior parte dos sensibilizadores de utilidade para a presente invenção podem ser sintetizados por métodos conhecidos e a síntese de sensibilizadores
 5 altamente preferidos das fórmulas (IIIa) e (IVa) pode

ser realizada em analogia à síntese do sensibilizador (III-1) tal como exposta em seguida.

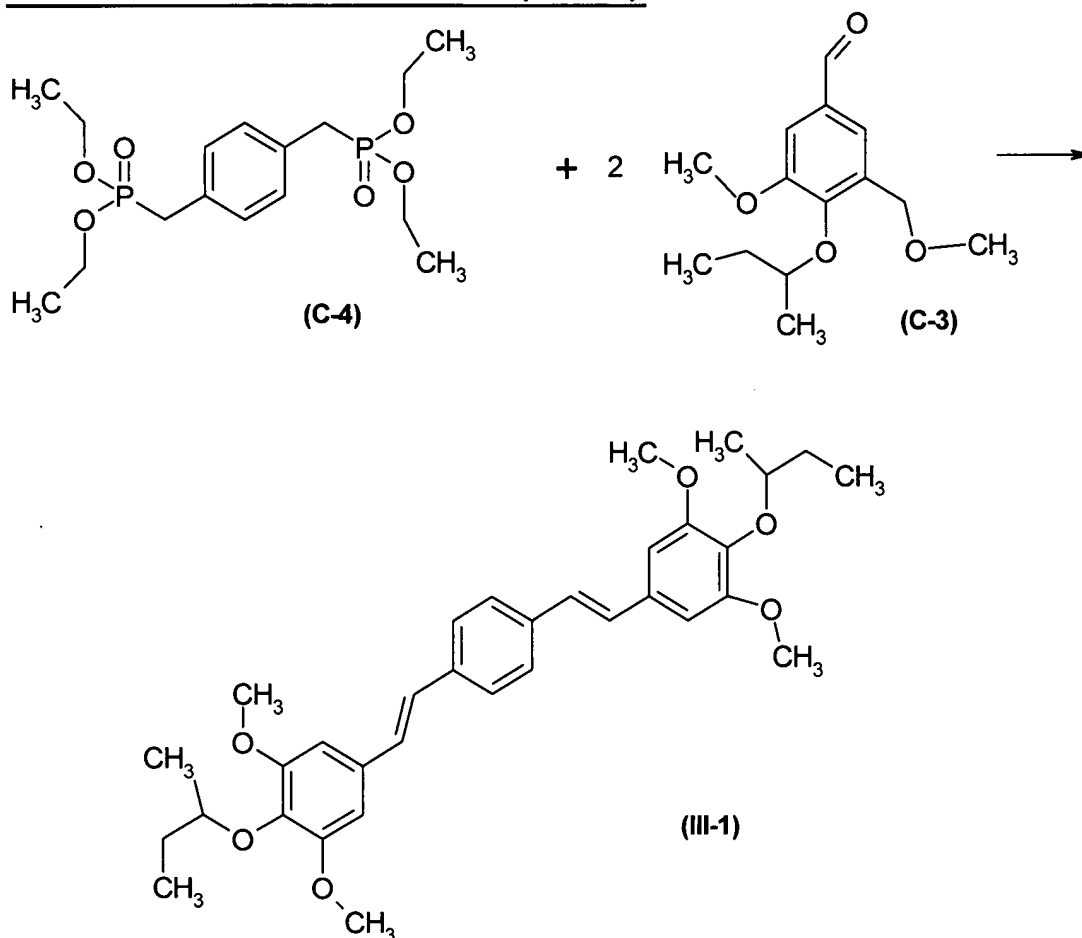
Síntese do intermediário (C-3)



- 5 A uma mistura of 8,365 kg (45,0 mol) si-
ringaldeído **(C-1)** e 1,494 kg (9,0 mol) de iodeto de po-
tássio são adicionados 20,25 l de sulfolano sob tempe-
ratura ambiente. Depois de aquecimento desta mistura a
30°C sob nitrogênio, adicionam-se 3,12 kg (47,25 mol)
10 de KOH em água e 2,80 kg (20,25 mol) K₂CO₃. Depois de
aquecimento da mistura de reação para 75°C, adicionam-
se 12,78 kg (90,0 mol) de 2-bromo butano **(C-2)** durante
um período de 30 minutos. Prossegue-se com aquecimento
a 75°C durante 24 horas, seguido por refrigeração para
15 25°C. Então adicionam-se 25 l de água e o produto de
reação é extraído com 18 l de metil t-butil éter (MT-
BE). A fase orgânica é consecutivamente: a) lavada du-
as vezes com 6,0 l de uma solução de K₂CO₃ a 7,5%, em
peso, em água respectivamente, b) lavada duas vezes com
20 13,5 l de água pura, respectivamente, e finalmente, c)
lavada duas vezes com 4,5 kg de uma solução a 20%, em
peso, de NaCl em água, respectivamente. O solvente

(MTBE) é removido por destilação sob pressão reduzida de 50 mBar a 75°C e desse modo são obtidos 7,845 kg (rendimento teórico de 75%) do intermediário **(C-3)** bruto na forma de um óleo amarelo, que é usado na síntese de **(III-1)** sem outra purseificação.

Síntese de sensibilizador (III-1)



A uma mistura de 9,63 kg (25,46 mol) de p-xilileno-bis-fosfonato **(C-4)** e 12,13 kg (50,92 mol) do intermediário **(C-3)** bruto em 20 l THF, adicionam-se 4,70 kg (71,3 mol) de KOH sob temperatura ambiente. Depois de aquecimento da mistura de reação submetida a agitação sob refluxo durante 3,5 horas, o produto de

reação é precipitado por adição de uma mistura de 25,2 kg de metanol e 9,9 kg de água, seguido por outra refrigeração para 20°C. O produto cristalino **(III-1)** é removido por filtragem, lavado com várias partes de metanol/água no filtro e secado a 50°C. O rendimento é 9,05 kg (rendimento teórico de 67%) de **(III-1)** tendo um ponto de fusão de 154°C.

Uma síntese adequada para o p-xilileno-bis-fosfonato **(C-4)** é conhecida a partir da literatura, por exemplo, a partir de B.P. Lugovkin e B.A. Arbuzov, Doklady Akademii Nauk SSSR (1948), 59, páginas 1301 a 1304.

A composição fotopolimerizável de acordo com a presente invenção compreende preferentemente um composto de hexaaryl-bisimidazol (HABI; dímero de triarilimidazol) como um iniciador de foto-polimerização (foto-iniciador).

Um procedimento para a preparação de hexaaryl-bisimidazóis encontra-se descrito em DE 1470 154 e seu uso em composições foto-polimerizáveis está documentado em EP 24 629, EP 107 792, US 4 410 621, EP 215 453 e DE 3 211 312. Derivativos preferidos são, por exemplo, 2,4,5,2',4',5'-hexafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-bromofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2,4-diclorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenil-bis-imidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetraquis(3-metoxseenil)bisimidazol, 2,2'-

bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetraquis(3,4,5-trimetoxseenil)-bisimidazol, 2,5,2',5'-tetraquis(2-clorofenil)-4,4'-bis(3,4-dimetoxseenil)bisimidazol, 2,2'-bis(2,6-diclorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenil-bis-imidazol, 2,2'-bis(2-nitrofenil)-4,5,4',5'-tetrafenil-bis-imidazol, 2,2'-di-o-tolil-4,5,4',5'-tetrafenil-bisimidazol, 2,2'-bis(2-etoxseenil)-4,5,4',5'-tetrafenil-bis-imidazol e 2,2'-bis(2,6-diclorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenil-bis-imidazol. A quantidade do foto-iniciador HABI tipicamente varia de 0,01 a 30 %, em peso, preferentemente de 0,5 a 20 %, em peso, em relação ao peso total dos componentes não voláteis da composição fotopolimerizável.

Os melhores resultados, em particular a sensibilidade mais alta, pode ser obtida pela combinação de um abrilhantador óptico como sensibilizador e um hexaarilbisimidazol como foto-iniciador, sendo particularmente preferidos os sensibilizadores das fórmulas (III) e (IV).

Os compostos de hexaarilbisimidazol podem ser usados como foto-iniciadores seja sozinhos ou em combinação com outros foto-iniciadores. Os iniciadores de fotopolimerização conhecidos podem ser usados na composição da presente invenção em combinação com compostos de hexaarilbisimidazol. As classes que são adequadas incluem cetonas aromáticas, sais de ônio aromáticos, peróxidos orgânicos, compostos tio, compostos de éster cetoxima, compostos de borato, compostos de azí-

nio, compostos de metalloceno, compostos de éster ativos e compostos dotados de uma ligação de carbono-halogênio. Muitos exemplos específicos desses foto-iniciadores podem ser encontrados na EP-A 1091247.

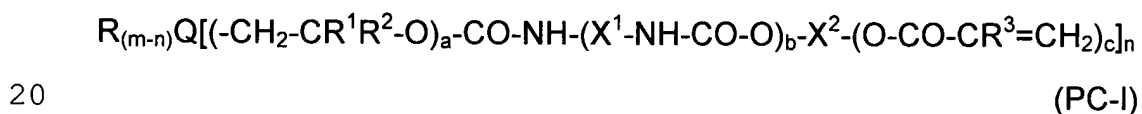
5 Preferentemente os compostos de hexaarilbisimidazol são usados sozinhos ou em combinação com cetonas aromáticas, sais de ônio aromáticos, peróxidos orgânicos, compostos tio, compostos de éster de cetoxi-
ma, compostos de borato, compostos de azínio, compostos
10 de éster ativos ou compostos dotados de uma ligação de carbono e halogênio.

Em uma concretização preferida da presente invenção os compostos de hexaarilbisimidazol constituem mais do que 50 mol-%, preferentemente pelo menos 80
15 mol-% e particularmente preferido pelo menos 90 mol-% de todos os foto-iniciadores usados na composição foto-polimerizável da presente invenção.

O composto polimerizável pode ser selecionado a partir de uma ampla série de compostos foto-oxidáveis. Compostos adequados contêm grupos primários, secundários e em particular amino grupos terciários. Compostos radicalmente polimerizáveis que contêm pelo menos um grupo de uretano e/ou uréia e/ou amino grupo terciário são particularmente preferidos. Pelo
20 termo "grupo de uréia" deve ser compreendido no contexto da presente invenção um grupo da fórmula $>N-CO-N<$, em que as valências nos átomos de nitrogênio são saturadas por átomos de hidrogênio e radicais de hidrocar-

bonetos com a condição de que não mais do que uma valência em qualquer um dos dois átomos de nitrogênio é saturado por um átomo de hidrogênio). Entretanto, é igualmente possível para uma valência de um átomo de nitrogênio ser aglutinado a um grupo de carbamoil (-CO-NH-), produzindo uma estrutura de biureto.

Igualmente adequados são os compostos que contêm um grupo amino, uréia ou tio foto-oxidável, que também pode ser um constituinte de um anel heterocíclico. Compostos que contêm grupos de enol foto-oxidáveis também podem ser utilizados. Exemplos específicos de grupos foto-oxidáveis são grupos de trietanolamino, tri-seenilamino, tiouréia, imidazol, oxazol, tiazol, acetil-lacetonil, N-fenilglicina e ácido ascórbico. Compostos particularmente adequados são os monômeros que contêm grupos foto-oxidáveis correspondentes à seguinte fórmula (PC-I):



em que

R representa um grupo de alquila dotado de 2 a 8 átomos de carbono (grupo de alquila(C₂-C₈)), um grupo de (C₂-C₈) hidroxialquila ou um grupo de (C₆-C₁₄) aril,

Q representa -S-, $\begin{array}{c} | \\ -N- \\ | \end{array}$, $\begin{array}{c} | \\ -N- \\ | \end{array}$ E $\begin{array}{c} | \\ -N- \\ | \end{array}$ ou $\begin{array}{c} D^1 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \quad \quad N \\ \diagdown \quad \diagup \\ D^2 \end{array}$ em que

- E representa um grupo de hidrocarbonetos bivalentes saturados de 2 a 12 átomos de carbono, um bivalente de 5- a 7-elementos, grupo iso- ou heterocíclico saturado, que
 5 pode conter até 2 átomos de nitrogênio, oxigênio e/ou enxofre no anel, um grupo bivalente aromático mono- ou bicíclico i-socíclico de 6 a 12 átomos de carbono ou um grupo heterocíclico aromático de 5- ou
 10 6-elementos bivalente; e
- D^1 e D^2 independentemente representam um grupo de hidrocarbonetos saturados de 1 a 5 átomos de carbono,
- R^1 e R^2 independentemente representam um átomo de hidrogênio, um grupo de alquila ou alcoxialquila,
 15 R^3 representa um átomo de hidrogênio, um grupo de metil ou etil,
- X^1 representa um grupo de hidrocarbonetos saturados ramificados ou de cadeia normal, de 1 a 12 átomos
 20 de carbono,
- X^2 representa um grupo de hidrocarbonetos (c+1)-valente em que até 5 grupos de metileno podem ter sido substituídos por átomos de oxigênio,
- a é um inteiro de 0 a 4,
 25 b é 0 ou 1,
 c é um inteiro de 1 a 3,
 m é um inteiro de 2 a 4 and
 n é um inteiro de 1 a m.

Os compostos desta natureza e processos para a sua preparação encontram-se descritos na EP 287.818. Se um composto da fórmula geral (PC-I) contiver vários radicais R ou vários radicais de acordo com a estrutura indicada entre colchetes, isto é, se $(n-m) > 1$ e $n > 1$, estes radicais podem ser idênticos ou diferentes uns dos outros. São particularmente preferidos os compostos de acordo com a fórmula (PC-I), em que $n = m$. Neste caso, todos os radicais contêm grupos polimerizáveis. Preferentemente, o índice **a** é 1; na eventualidade de vários radicais estarem presentes, **a** não pode ser 0 em mais do que um radical. Se R for um grupo de alquila ou hidroxialquila, R de uma maneira geral contém 2 a 6, particularmente 2 a 4 átomos de carbono.

Os radicais de aril R são em geral mononucleares ou binucleares, preferentemente, entretanto, mononucleares, e podem ser substituídos com grupos de (C_1-C_5) alquila ou (C_1-C_5) alcóxila. Se R^1 e R^2 forem grupos de alquila ou alcóxila, preferentemente eles contêm de 1 a 5 átomos de carbono. R^3 é preferentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo de metil. X^1 é preferentemente um radical alifático e/ou cicloalifático de cadeia normal ou ramificada de preferentemente 4 a 10 átomos de carbono. Em uma concretização preferida, X^2 contém de 2 a 15 átomos de carbono e é em particular um radical alifático e/ou cicloalifático de cadeia normal ou ramificado saturado, que contém esta quantidade de átomos de carbono. Até 5 grupos de metileno nestes radicais po-

dem ter sido substituídos por átomos de oxigênio; no caso de X^2 ser composto de cadeias de carbono puro, o radical de uma maneira geral tem de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono.

5 X^2 pode ser também um grupo cicloalifático de 5 a 10 átomos de carbono, em particular um grupo de diil cicloexano. O anel heterocíclico saturado formado por D^1 , D^2 e os dois átomos de nitrogênio de uma maneira geral têm de 5 a 10 elementos de anel, em particular 6

10 elementos de anel. No ultimo caso, o anel heterocíclico é preferentemente uma piperazina e o radical derivado do mesmo um radical de piperazina-1,4-diil. Em uma concretização preferida, o radical E é um grupo de alcanos diil que normalmente contém cerca de 2 a 6 átomos

15 de carbono. Preferentemente, o grupo E isocíclico, saturado, de 5- a 7-elementos, bivalente, é um grupo de cicloexano diil, em particular um grupo de cicloexano-1,4-diil. O grupo E aromático, isocíclico, bivalente é preferentemente um grupo orto-, meta- ou para-fenileno.

20 Finalmente, o grupo E heterocíclico aromático de 5- ou 6-elementos bivalente, contém preferentemente átomos de nitrogênio e/ou enxofre in the anel heterocíclico. Preferentemente, c é 1, isto é, cada radical no colche-

25 rizável, em particular somente um grupo de (met)acrilóiloxi.

Os compostos da fórmula (PC-I) em que $b = 1$, que conseqüentemente contém dois grupos de uretano

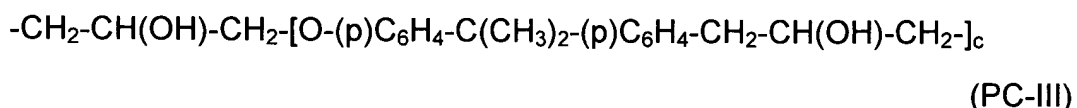
em cada um dos radicais indicados nos colchetes, pode ser produzido de uma maneira conhecida por conversão dos ésteres acrílicos ou ésteres alcacrílicos que contém grupos de hidroxil livre com quantidades equimolares de diisocianatos. Grupos de isocianatos exce-
dentes são então, por exemplo, levados a reagir com tris(hidroxiálquila)aminas, N,N'-bis(hidroxiálquila) piperazinas ou N,N,N',N'-tetraquis(hidroxiálquila) alqui-lenodiaminas, em cada um dos grupos de hidroxiálquila individuais podem ter sido substituídos por grupos de álquila ou aril R. Se $a = 0$, o resultado é agrupamento de uréia. Exemplos dos materiais de partida de hidroxiálquilamina são dietanolamina, trietanolamina, tris(2-hidroxiálquil)amina, tris(2-hidroxiálbutil) amina e álquil-bis-hidroxiálquilaminas. Exemplos de diisocianatos adequados são diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, diisocianato de 1,4-cicloexileno (=1,4-diisocianatocicloexano) e 1,1,3-trimetil-3-isocianatometil-5-isocianatocicloexano. Os ésteres que contêm hidroxil usados são preferentemente hidroxietil (met)acrilato, hidroxipropil (met)acrilato e hidroxiiisopropil (met)acrilato.

Os compostos polimerizáveis da fórmula (PC-I) em que $b = 0$ são preparados convertendo-se os compostos de hidroxiálquilaamino descritos anteriormente com ésteres acrílicos ou alcacrílicos que contêm isocianato. Um éster que contém isocianato preferido é isocianato-etil (met)-acrilato.

Outros compostos polimerizáveis que compreendem grupos foto-oxidáveis adequados para o propósito da invenção são os compostos de acordo com a seguinte fórmula (PC-II):



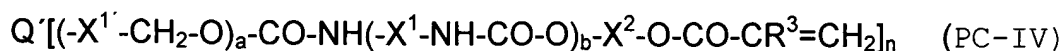
em que a' e b' , independentemente, representam inteiros de 1 a 4 e Q , R^1 , R^2 , R^3 , n e m têm o mesmo significado que anteriormente e Q também pode ser um grupo da fórmula $>N-E'-N<$, em que o radical E' corresponde à seguinte fórmula (PC-III):



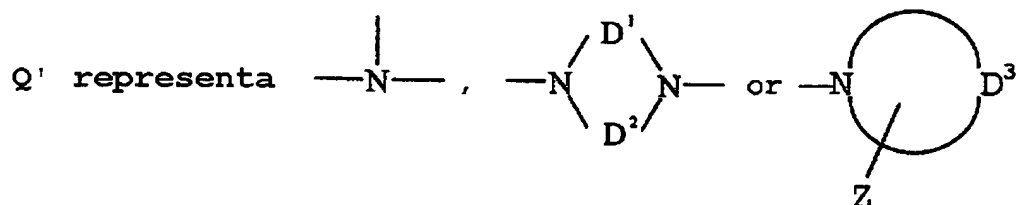
em que c tem o mesmo significado que na fórmula (I) e $(p)C_6H_4$ representa para-fenileno.

15 Os compostos da fórmula (PC-II) podem ser preparados analogamente àqueles da fórmula (PC-I), exceto que os produtos de conversão de acrilatos or alcacrilatos de hidroxialquila e diisocianatos são substituídos pelos ésteres de glicídio acrílico e alcacrílico correspondentes. Os compostos da fórmula (PC-III) e os processos para a sua preparação encontram-se expostos na EP 316 706.

Outros compostos polimerizáveis de utilidade que contêm grupos foto-oxidáveis são ésteres acrílicos e alcacrílicos da seguinte fórmula (PC-IV):

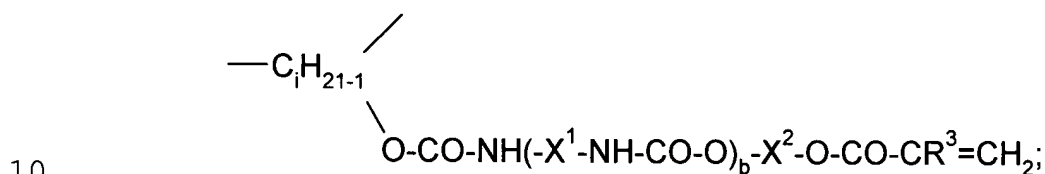


em que

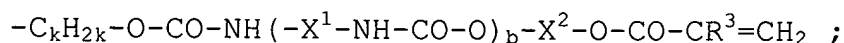


em que D^1 e D^2 independentemente representam um grupo de hidrocarbonetos saturados de 1 a 5 átomos de carbono e D^3 representa um grupo de hidrocarbonetos saturados de 4 a 8 átomos de carbono, que em conjunto com o átomo de nitrogênio formam um anel heterocíclico de 5- ou 6- elementos;

$X^{1'}$ representa $\text{—C}_i\text{H}_{2i-}$ ou



Z representa um átomo de hidrogênio ou um radical da seguinte fórmula:



i, k independentemente representam inteiros de 1 a 12;

n' representa um inteiro de 1 a 3; e

a é 0 ou 1; a partir do momento em que a seja 0 em pelo menos um dos radicais aglutinados a Q ;

X^1 , R^3 , a e b têm o mesmo significado que foi dado na fórmula (PC-I) anterior; e

X^2 representa um grupo de hidrocarbonetos bivalentes em que até 5 grupos de metileno podem ser substituídos por átomos de oxigênio.

Na fórmula (PC-IV) o índice **a** é preferentemente 0 ou 1 e i preferentemente representa um número entre 2 e 10. Radicais Q preferidos são piperazina-1,4-diil ($D^1 = D^2 = \text{CH}_2\text{-CR}_2$), piperidina-1-il ($D^3 =$
5 (CH_2)₅, Z = H) e 2-(2-hidroxietil)-piperidina-1-il ($D^3 =$
(CH_2)₅, Z = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

Dos compostos da fórmula (PC-IV), são preferidos aqueles que separados de um grupo de uréia que contêm pelo menos um grupo de uretano. Aqui, novamente,
10 te, pelo termo "grupo de uréia" deve ficar entendido o grupo da fórmula $>\text{N-CO-N}<$ já mencionado anteriormente. Os compostos da fórmula (PC-IV) e os processos para a sua preparação encontram-se expostos em EP 355 387.

Também compostos polimerizáveis adequados
15 são os produtos de reação de mono- ou diisocianatos com álcoois multifuncionais, em que os grupos hidroxila são parcialmente ou completamente esterificados com ácido (met)acrílico. Compostos preferidos são os materiais que são sintetizados pela reação de hidroxialquila-
20 (met)acrilatos com diisocianatos. Esses compostos são basicamente conhecidos e, por exemplo, descritos em DE 28 22 190 e DE 20 64 079.

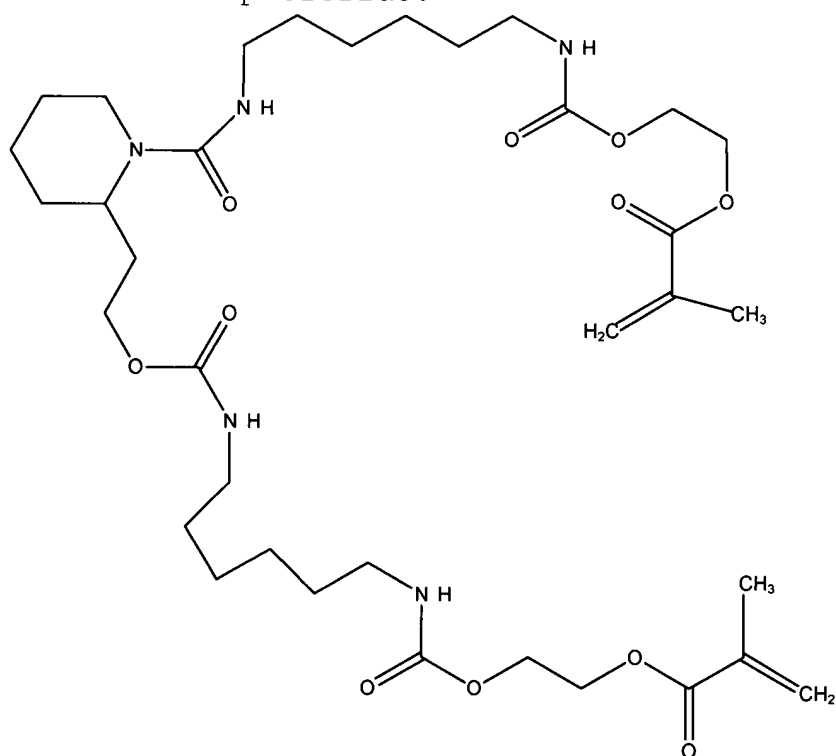
A quantidade de composto polimerizável que compreende os grupos foto-oxidáveis de uma maneira ge-
25 ral varia de 5 a 75%, em peso, preferentemente de 10 a 65%, em peso, em relação ao peso total dos compostos não-voláteis da composição fotopolimerizável.

Além disso, a composição pode conter com-

postos de (met)acrilato ou alquil(met)acrilato polifun-
 cionais como agentes de reticulação. Esses compostos
 contêm mais do que 2, preferentemente entre de 3 e 6
 grupos de (met)acrilato e/ou alquil(met)acrilato e in-
 5 cluem em particular (met)acrilatos de álcoois trivalen-
 tes ou polivalentes alifáticos ou alicíclicos satura-
 dos, tais como trimetilol etano, trimetilol propano,
 pentaeritritol ou dipentaeritritol.

De uma maneira geral a quantidade total de
 10 compostos polimerizáveis varia entre cerca de 10 a 90
 %, em peso, preferentemente entre cerca de 20 a 80%, em
 peso, em relação ao peso total dos componentes não-
 voláteis da composição fotopolimerizável da presente
 invenção.

15 O exemplo específico seguinte é um compos-
 to polimerizável preferido:



Com a finalidade de se conseguir uma sensibilidade elevada, é vantajoso adicionar um agente de transferência de cadeia de radical tal como descrito em EP 107 792 à composição fotopolimerizável da presente invenção. Os agentes de transferência de cadeia preferidos são compostos que contêm enxofre, especialmente tióis tais como, por exemplo, 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobenzoxazol ou 2-mercapto-benzimidazol. A quantidade do agente de transferência de cadeia de uma maneira geral varia de 0,01 a 10%, em peso, preferentemente de 0,1 a 2%, em peso; em relação ao peso total dos componentes não-voláteis da composição fotopolimerizável.

Opionalmente pigmentos, por exemplo, pigmentos de ftalocianina pré-dispersados, podem ser adicionados à composição da presente invenção para tingimento da composição e das camadas produzidas com a mesma. De uma maneira geral a sua quantidade varia entre cerca de 1 a 20% em peso, preferentemente de 2 a 15% em peso, e particularmente preferido de cerca de 2 a 10%, em peso, em relação ao peso total dos componentes não-voláteis da composição. Pigmentos de ftalocianina pré-dispersados particularmente adequados encontram-se expostos em DE 199 15 717 e DE 199 33 139. Dá-se preferência aos pigmentos de ftalocianina isentos de metal.

Com a finalidade de ajustar a composição fotopolimerizável de acordo com a presente invenção às necessidades específicas, poderão adicionar-se inibido-

res ou estabilizadores térmicos para impedir polimerização térmica. Além disso, podem estar presentes doadores de hidrogênio, corantes, pigmentos coloridos ou incolores, formadores de cores, indicadores e plastificantes adicionais. Estes aditivos são convenientemente selecionados de maneira que eles absorvem tão pouco quanto possível na faixa actínica da radiação aplicada de sentido de imagem.

A composição fotopolimerizável de acordo com a presente invenção é aplicada ao suporte por meio de processos que são por si conhecidos daqueles versados na técnica. De uma maneira geral, os componentes da composição fotopolimerizável são dissolvidos ou dispersados em um solvente ou mistura de solventes orgânicos, a solução ou dispersão é aplicada ao suporte pretendido por meio de vazamento, pulverização, imersão, aplicação por rolo ou de maneira semelhante e os solventes são removidos durante a secagem subsequente.

Os suportes conhecidos podem ser usados para a placa de impressão de fotopolímero da presente invenção, tal como, por exemplo, ouropéis, fitas ou placas feitas de metal ou plástico e, no caso de impressão por tela, gaze Perlon. Metais preferidos são alumínio, ligas de alumínio, aço e zinco, com o alumínio e ligas de alumínio sendo especialmente preferidos. Os plástico preferidos são poliéster e acetatos de celulose, com o polietilenotereftalato (PET) sendo particularmente preferido.

Na maior parte dos casos é preferido, para tratar a superfície do suporte mecanicamente e/ou quimicamente e/ou electroquimicamente, ajustar otimamente a aderência entre o suporte e o revestimento fotossensível e/ou para reduzir o reflexo da radiação exposta no sentido da imagem na superfície do suporte (antiha-
lo).

O suporte de maior preferência a ser usado para a presente invenção é feito de alumínio ou de uma liga de alumínio, sua superfície é asperizada eletroquimicamente, depois disso anodizada e opcionalmente tratada com um agente de hidrofilização tal como, por exemplo, ácido poli(vinilfosfônico).

Em uma concretização preferida da presente invenção dispõe-se uma camada protetora (cobertura protetora) no topo do revestimento fotossensível. Preferentemente a camada de proteção tem um peso de revestimento seco menor do que $3,0 \text{ g/m}^2$, em particular menor do que $2,5 \text{ g/m}^2$, e particularmente preferido de mais do que $0,25 \text{ g/m}^2$ a menos do que $2,5 \text{ g/m}^2$.

A cobertura de proteção preferentemente compreende pelo menos um tipo de álcool de polivinil, em particular um álcool de polivinil em que o grau médio de saponificação é menor do que 93 mol-%.

O grau de saponificação está relacionado com a produção de álcoois de polivinil. Uma vez que o monômero de álcool de poli(vinil), álcool vinílico, é não-existente, somente métodos indiretos estão disponí-

veis para a produção do álcool de poli(vinil). O processo de manufatura mais importante para o álcool de poli(vinil) é a polimerização de ésteres ou éteres vinílicos, com a subsequente saponificação ou transesterificação. O material de partida preferido para o álcool de poli(vinil) da presente invenção é um álcool vinílico esterificado por um ácido mono carboxílico e particularmente acetato de vinil, mas derivados de acetato de vinil, ésteres de vinil de ácidos bicarboxílicos, éteres de vinil e assemelhados também podem ser usados. O grau de saponificação tal como definido para a presente invenção é o grau molar de hidrólise independentemente do processo usado para a hidrólise. O álcool de poli(vinil) puro tem, por exemplo, um grau de saponificação de 100 mol-%, mas produtos comerciais freqüentemente têm um grau de saponificação de 98 mol-%. Os álcoois de poli(vinil) tais como usados para a presente invenção contêm principalmente 1,3-diol unidades, mas também podem conter pequenas quantidades de 1,2-diol unidades. Nos álcoois de poli(vinil) parcialmente saponificados o éster ou o grupo de ésteres pode ser distribuído estatisticamente ou no sentido de blocos. Os álcoois de poli(vinil) parcialmente saponificados preferidos da presente invenção têm uma viscosidade de uma solução aquosa a 4 % a 20°C de 4 a 60 mPa•s, preferentemente de 4 a 20 mPa•s, e com particularidade de 4 a 10 mPa•s.

Os álcoois de poli(vinil) preferidos para

a presente invenção encontram-se disponíveis comercialmente, por exemplo, sob o nome comercial Mowiol. Esses produtos são caracterizados por dois números apensados, significando a viscosidade e o grau de saponificação.

5 Por exemplo, Mowiol 8 - 88 ou Mowiol 8/88 significando um álcool de poli(vinil) tendo como solução aquosa a 4% a 20°C uma viscosidade de cerca de 8 mPa•s e um grau de saponificação de 88 mol-%. Muito embora o uso de apenas um tipo de álcool de poli(vinil) seja suficiente

10 para obtenção de uma vantagem, é preferido utilizar uma mistura de dois ou mais compostos, porque isto permite uma ajustagem mais precisa e uma melhor otimização de outras propriedades do precursor de placa de impressão. Preferentemente são cominados álcoois de poli(vinil)

15 diferentes em viscosidade tais como definidos anteriormente e/ou em grau de saponificação. Particularmente preferidas são misturas de álcoois de poli(vinil) que diferem em viscosidade das suas soluções aquosas a 4% a 20°C para pelo menos 2 mPa•s ou que diferem em grau de

20 saponificação para pelo menos 5 mol-%. De maior preferência são as misturas que compreendem pelo menos 3 tipos de álcoois de poli(vinil), em que pelo menos dois compostos diferem em viscosidade conforme definido anteriormente para pelo menos 2 mPa•s e pelo menos dois

25 compostos diferem em grau de saponificação para pelo menos 5 mol-%.

De acordo com uma concretização preferida da presente invenção o grau de saponificação médio de

todos os álcoois de poli(vinil) usados na camada de proteção tem de ser menor do que 93 mol-%. Em uma concretização particular preferida da presente invenção o dito grau de saponificação médio global varia de 71
5 mol-% a menos do que 93 mol-% e em particular de 80 mol-% a 92,9 mol-%.

Na medida em que o dito limite de saponificação médio global de 93 mol-% não seja alcançado, um dos álcoois de poli(vinil) usados na mistura poderá ter
10 um grau de saponificação médio de mais do que 93 mol-% e até 100 mol-%.

O grau de saponificação médio global dos álcoois de poli(vinil) usados na cobertura protetora de um precursor de placa de impressão pode ser determinado
15 experimentalmente por meio de ^{13}C -NMR. Para medir os espectros ^{13}C -NMR, aproximadamente 200 mg da cobertura protetora são dissolvidos em 1,0 ml de DMSO e a partir desta solução toma-se um espectro ^{13}C -NMR de 75 MHz, cuja s ressonâncias podem ser facilmente interpretadas
20 e permitir calcular o grau de saponificação. Esses valores estão listados nos Exemplos, na Tabela 3, como valores experimentais. Uma boa correlação é obtida entre os ditos valores experimentais e os valores conhecidos a partir da saponificação de produto dos álcoois
25 de poli(vinil). Estes últimos valores são chamados do-
ravante de valores teóricos do grau de saponificação médio e podem ser facilmente calculados quando se utiliza a mistura de álcoois de poli(vinil).

Preferentemente álcool(s) de poli(vinil) são usados para a presente invenção em 50 a 99,9 por cento, em peso (% peso) em relação ao peso total dos compostos não-voláteis da cobertura protetora.

5 Além dos álcoois de poli(vinil) outros polímeros solúveis em água podem ser adicionados à camada, tais como poli(vinil pirrolidone), óxido de poli(etileno), gelatina, goma arábica, polímeros de aglutinação de oxigênio com grupos de aminas alifáticas conhecidas a partir da EP 352 630 B1, copolímeros de me-
10 til viniléter/anidrido maléico, ácidos poli(carboxílicos), copolímeros de óxido de etileno e álcool de poli(vinil), hidratos de carbono, hidroxí etil celulose, celulose ácida, celulose, ácido poli(arílico)
15 e misturas destes polímeros.

Preferentemente, o poli(vinil pirrolidona) é usado somente em pequenas quantidades em comparação com o álcool de poli(vinil). Em uma concretização preferida da presente invenção utiliza-se poli(vinil pir-
20 rolidona) em de 0 a 10 partes, em peso, do álcool de poli(vinil) usado, com de 0 a 3 partes, em peso, sendo particularmente preferidos. Com maior preferência não são usados compostos de poli(vinil pirrolidona).

Adicionalmente ao álcool de poli(vinil) da
25 presente invenção e aos polímeros solúveis em água opcionais expostos anteriormente, podem ser usados ingredientes de camadas de proteção conhecidos.

Exemplos de ingredientes conhecidos ade-

quados para a camada de proteção da presente invenção são agentes de umedecimento de superfície, agentes de coloração, agentes de complexação, polietilenominas e biocidas.

5 A camada de proteção tem de ser transparente à luz actínica. Preferentemente ela é homogênea, substancialmente impermeável ao oxigênio, permeável à água, e pode ser removida por lavagem preferentemente com as soluções de revelador convencionais usadas para
10 formarem um relevo de impressão depois da exposição no sentido da imagem da camada fotossensível. A dita camada fotossensível é removida no sentido da imagem, enquanto que a camada de proteção é removível sobre toda a área do elemento criado. A remoção por lavagem da
15 camada de proteção pode ser realizada em uma etapa separada, mas ela também pode ser realizada durante a etapa de revelação.

 O peso do revestimento seco da cobertura protetora pode ser medido por meio do seguinte procedimento. Uma placa é exposta durante 4 horas à luz do
20 dia. Em seguida a placa é pré-aquecida entre 104°C e 127°C (temperatura medida por meio de uma tira térmica (THERMAX que se encontra disponível comercialmente a partir da TMC) nas costas de uma placa). A placa é
25 cortada para uma dimensão de 100 mm X 100 mm e pesada em uma balança analítica com precisão de 0,01 mg (=Peso A). Em seguida, a cobertura de proteção é removida por lavagem com água (25°C) durante 2 minutos. Então a

placa é enxaguada com água desmineralizada e secada em forno a 100°C. Depois de secagem a placa é deixada esfriar para a temperatura ambiente, e o peso é determinado utilizando-se a mesma balança analítica que foi descrita anteriormente (=Peso B). O peso do revestimento seco em g/m² da cobertura de proteção é calculado utilizando-se a fórmula abaixo :

$$\text{Peso de revestimento seco - (g/m}^2\text{)} = 100 \times (\text{Peso A} - \text{Peso B})$$

A camada de proteção pode ser revestida na camada fotossensível com técnicas conhecidas e a solução de revestimento preferentemente contém água ou uma mistura de água e um solvente orgânico. Para permitir um melhor umedecimento, a solução de revestimento preferentemente contém, relacionado com o teor de sólidos, até 10%, em peso, e particularmente preferido até 5%, em peso, de um agente ativo de superfície. Representantes adequados de agentes de superfície ativos compreendem agentes ativos de superfície aniônicos, catiônicos e não-iônicos, tais como alquilsulfatos de sódio e -sulfonatos dotados de 12 a 18 átomos de carbono, um exemplo dos quais é dodecilsulfato de sódio, N-cetyl- e C-cetil betaína, alquilaminocarboxilato e -dicarboxilato, e polietileno glicóis com um peso molar médio de até 400.

Adicionalmente, outras funções podem ser adicionadas à camada de proteção. Por exemplo, pode ser possível aperfeiçoar a estabilidade de segurança à

luz sem diminuir a sensibilidade da camada pela adição de um agente de coloração, por exemplo, um corante solúvel na água, que tem excelente transmissão à luz que tem um comprimento de onda de 300 a 450 nm e que absorve a luz dotada de um comprimento de onda de 500 nm ou mais. Este princípio pode ser facilmente variado para diferentes comprimentos de onda para ajustar a distribuição de sensibilidade espectral efetiva do precursor de placa de impressão conforme necessário.

10 A presente invenção também se refere a um método para produzir uma placa de impressão litográfica que compreende as etapas de proporcionar um precursor de placa de impressão de fotopolímero conforme definido anteriormente, expor o dito precursor de placa de impressão, e processar o precursor de placa de impressão em um revelador alcalino aquoso.

Em uma concretização preferida do método da presente invenção a exposição é feita com um laser dotado de um comprimento de onda de emissão na faixa de 20 300 a 1200 nm, em particular na faixa de 300 a 600 nm, e particularmente preferido na faixa de 350 a 450 nm, e a exposição é realizada preferentemente sob uma densidade de energia, medida na superfície da placa, de 100 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ou menos.

25 O processamento do precursor de placa de impressão da presente invenção é realizado da maneira usual. Depois da exposição no sentido da imagem uma etapa de pré-aquecimento pode ser realizada para aper-

feiçãoar a reticulação da camada fotossensível, mas preferentemente não é realizada qualquer etapa de pré-aquecimento. Então usualmente segue-se a etapa de revelação, em que a camada de cobertura opcional e a parte não-exposta da camada fotossensível são removidas. A remoção (remoção por lavagem) da camada de cobertura e a revelação da camada fotossensível pode ser feita em duas etapas separadas nesta ordem, mas também pode ser feita em uma etapa simultaneamente. Preferentemente a camada de cobertura é removida por lavagem com água antes da etapa de revelação. A remoção por lavagem pode ser feita com água fria, mas prefere-se utilizar água quente para acelerar o processo. O que permanece no suporte depois da etapa de revelação são as partes expostas e desse modo fotopolimerizadas da camada fotossensível. A solução de revelador usada para a revelação dos precursores de placa de impressão expostos da presente invenção preferentemente é uma solução alcalina aquosa dotada de um pH de pelo menos 11, com um pH de 11,5 a 13,5 sendo particularmente preferido. A solução de revelador poderá conter uma pequena percentagem, preferentemente menos do que 5%, em peso, de um solvente orgânico capaz de ser misturado na água. Para ajustar o pH da solução, utiliza-se preferentemente um hidróxido alcalino.

Exemplos de ingredientes adicionais, preferidos, da solução de revelador compreendem fosfatos alcalinos, carbonatos alcalinos, bicarbonatos alcali-

nos, um composto de amina orgânico, silicatos alcali-
nos, agentes de amortecimento, agentes de complexação,
eliminadores de espuma, agentes ativos de superfície e
corantes, sozinhos ou em combinação, mas os ingredien-
5 tes adequados não ficam limitados aos exemplos preferi-
dos e outros ingredientes podem ser usados.

O método de revelação empregado não é par-
ticularmente limitado, e pode ser conduzido por enchar-
camento e agitação da placa em um revelador, remover
10 fisicamente as partes sem imagem enquanto está sendo
dissolvido em um revelador por meio de, por exemplo,
uma escova, ou pulverizando-se um revelador sobre a
placa de maneira a remover as partes sem imagem. O
tempo para revelação é selecionado na dependência do
15 método usado de forma que as partes sem imagem possam
ser adequadamente removidas, e é opcionalmente selecio-
nado dentro de uma faixa de 5 segundos a 10 minutos.

Depois da revelação, a placa pode ser sub-
metida a um tratamento hidrófilo por meio, por exemplo,
20 de goma arábica opcionalmente aplicada à placa de im-
pressão conforme for requerido (etapa de aplicação de
goma).

Exemplos

25 A. Precursor de placa de impressão sensível viole- ta

Preparou-se uma composição (p/p = partes
em peso; % peso = percentagem em peso) pela mistura dos

componentes tais como especificados na Tabela 1. Uma composição tal como esta foi dividida igualmente em partes de 24,61 g, e a cada parte foi adicionado 1,608 g de uma solução a 33,0%, em peso em 2-butanona do a-

5 glutinante de acordo com a Tabela 2. A composição resultante foi revestida em uma folha de alumínio eletromecanicamente asperizada e anodicamente oxidada, cuja superfície tinha sido levada a uma condição hidrófila mediante tratamento com uma solução aquosa de ácido

10 fosfônico de polivinil (peso de óxido 3 g/m²) e foi secada durante 1 minuto a 120 °C (forno de circulação). A espessura resultante da camada foi 1,5 g/m².

Tabela 1

Componente	Partes em peso (g)
Uma solução contendo 88,2%, peso de um produto de reação a partir de 1 mol de 2,2,4-trimeilhexametilenodiisocianato e 2 mols de hidroxietilmetacrilato (viscosidade 3,30 mm ² /s a 25°C)	14,538
Dispersão de Heliogene blue D 7490® (9,9%, peso, viscosidade 7,0 mm ² /s a 25°C), nome comercial da BASF AG	17,900
2,2'-bis(2-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-1,2-bisimidazol	1,448
1,4-di[3,5-dimetoxi-4-(1-metilpropoxi)estiril]benzeno (III-1)	0,958
Edaplan LA 411® (1 % em Dowanol PM®, marca de comércio da Dow Chemical Company)	2,250

Componente	Partes em peso (g)
MBT (mercaptobenzotiazol)	0,068
2-butanona	78,538
propilenoglicol-monometileter (Dowanol PM®, marca de comércio da Dow Chemical Company)	130,358

Tabela 2

Exp.	Tipo de Aglutinante	Peso médio Mw (GPC)	Relação (met)acrilato : ácido (met)acrílico (1H NMR)	Tg°C (medida por DSC)
1	Ácido poli(metilmetacrilato-co-metacrilico)	27386	82:18	127,8
2	Ácido poli(metilacrilato-co-acrílico)	15205	87:13	24,0
3	Ácido poli(n-butilmetacrilato-co-acrílico)	50928	81:19	32,1
4	Ácido poli(n-butilmetacrilato-co-metacrilico)	65123	77:23	67,3
5	Ácido poli(benzilacrilato-co-acrílico)	15571	89:11	-7,5
6	Ácido poli(benzilacrilato-co-metacrilico)	18412	86:14	12,9

No topo da camada fotossensível foi aplicada por revestimento uma solução em água, tal como definida na Tabela 3, e foi secada a 110°C durante 2 minutos.

5 **Tabela 3**

Componente	Partes em peso (g)
Álcool de polivinil parcialmente hidrolisado (grau de hidrólise 88 %, viscosidade 4 mPa•s em uma solução de 4% peso a 20 °C).	17,03
Álcool de polivinil parcialmente hidrolisado (grau de hidrólise 88 %, viscosidade 8 mPa•s em uma solução de 4% peso a 20 °C).	7,43
Álcool de polivinil plenamente hidrolisado (grau de hidrólise 98 %, viscosidade 6 mPa•s em uma solução de 4% peso a 20 °C).	14,87
CA 24 E	0,26
Metolat FC 355	0,38
Lutensol A8 (90%)	0,032
água	960

A cobertura de proteção assim formada tinha uma espessura seca de 2,0 g/m².

A formação de imagem foi executada com um dispositivo montador de placa violeta Polaris (sistema de leito plano) equipado com um diodo laser violeta emitindo entre 392 e 417 nm. Utilizaram-se as seguintes condições de formação de imagem:

Velocidade de varredura : 600 ou 1000 m/sec

Potência de plano de imagem variável : 0 a 25 mW

Diâmetro de ponto : 20 μm

Capacidade de endereçamento: 1270 dpi,

Depois de formação de imagem a placa foi
5 processada em um processador Agfa VSP85 a uma
velocidade de 1,2 m/min. Antes do processamento a
placa foi opcionalmente aquecida pela passagem através
da seção de pré-aquecimento do processador a 110°C
(etapa pré-aquecimento), em seguida a cobertura de
10 proteção foi removida por lavagem e a fotocamada foi
processada em um revelador alcalino baseado em água
(Agfa PD91) a 28°C. Depois de um enxaguamento com água
e etapa de aplicação de goma, a placa de impressão fi-
cou pronta. Um ângulo de definição de exposição de 13-
15 etapas com incrementos de densidade de 0,15 foi usado
para determinar a sensibilidade da placa.

Os resultados dos testes de exposição es-
tão ilustrados na Tabela 4 como a soma da densidade dos
ângulos de definição de etapa UGRA medidos por um den-
20 sitômetro Gretag Macbeth D19C (ajustagem ciano). Uma
etapa plenamente endurecido = 1,00. Valores mais alto-
sindicam sensibilidade mais elevada da placa.

Tabela 4.

Aglutitante	Energia laser ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	Soma de UGRA Sem pré-	Soma de UGRA Com pré-aquecimento	
1	86	Sem imagem	3,66	Comparação
1	192	0	/	Comparação
2	86	1,57	3,79	Invenção
2	192	3,49	/	Invenção
3	86	1,12	1,76	Invenção
3	192	3,62	/	Invenção
4	86	0,87	2,77	Invenção
4	192	5,58	/	Invenção
5	86	2,01	3,17	Invenção
5	192	4,31	/	Invenção
6	86	2,18	3,54	Invenção
6	192	4,48	/	Invenção

Pode-se observar claramente que aglutinantes com uma Tg inferior a 70°C deram origem à formação de uma boa imagem sem a necessidade de uma etapa de pré-aquecimento. A imagem é ainda mais forte quando se utiliza uma energia de laser mais alta.

B. Precursor de placa de impressão sensível a IR (térmica)

Preparou-se uma composição (p/p = partes em peso; % peso = percentagem em peso) pela mistura dos componentes tais como especificados na Tabela 5. Uma

composição como esta foi dividida em duas partes de 78,84 g, e a cada parte foram adicionados 8,61 g de uma solução a 33,0%, em peso, em metiletil cetona do aglutinante de acordo com a Tabela 2. A composição resultante foi revestida em uma folha de alumínio asperizada eletroquimicamente e oxidada anodicamente, cuja superfície foi tirnada hidroxila mediante tratamento com uma solução aquosa de ácido polivinil fosfônico (peso de óxido de 3 g/m²) e foi secada durante 1 minuto a 120°C (forno de circulação). A espessura resultante da camada foi 1,5 g/m².

Tabela 5

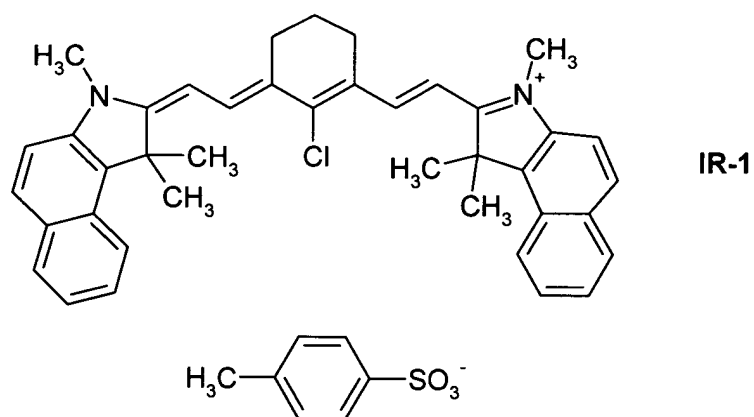
Componente	Partes em peso (g)
Solução contendo 88,2%, peso, de um produto de reação de 1 mol de 2,2,4-trimetil-hexametilenodiisocianato e 2 mols de hidroxietilmetacrilato (viscosidade 3,30 mm ² /s a 25°C)	7,44
Dispersão Heliogene blue D 7490® (9,9%, peso, viscosidade 7,0 mm ² /s a 25°C), nome comercial da BASF AG	15,35
2-[1,1'-bisfenil]-4-il-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina	0,891
Absorvedor de infravermelho IR-1	0,357
Edaplan LA 411® (10% em Dowanol PM®, marca de comércio da Dow Chemical Company)	0,149
2-butanona	43,50
propilenoglicol-monometileter (Dowanol PM®, marca de comércio da Dow Chemical Company)	89,99

No topo da camada fotossensível foi revestida uma solução em água com a composição tal como definida na Tabela 3 e foi secada a 110°C durante 2 minutos.

5 A cobertura protetora assim formada tinha uma espessura seca de 2,0 g/m².

A formação de imagem foi realizada com um assentador de placa Creo X36 equipado com um diodo de laser IR emitindo a 830 nm. A energia recebida por uma
10 placa foi variada entre 35 e 200 mJ/cm² e a sensibilidade da placa foi definida pela energia sob a qual se obtiveram 53% de densidade soída em uma tela a 50%.

Depois de formação de imagem a placa foi processada em um processador Agfa VSP85 a uma
15 velocidade de 1,2 m/min. Antes do processamento a placa foi opcionalmente aquecida por passagem através da secção de pré-aquecimento do processador a 110°C (etapa de pré-aquecimento), em seguida a cobertura de proteção foi removida por lavagem e a fotocamada foi
20 processada em um revelador alcalino à base de água (Agfa PD91) a 28°C. Depois de um enxágüe em água e etapa de aplicação de goma, a placa de impressão ficou pronta.



Os resultados estão ilustrados na Tabela 6 e as sensibilidades foram medidas pela energia sob a qual foi conseguida densidade de sólidos de 53% em uma tela de 50%.

Tabela 6

Aglutinante	Sensibilidade (mJ/cm ²) Sem pré-aquecimento	Sensibilidade (mJ/cm ²) Com pré-aquecimento	
1	Sem imagem	46	Comparação
2	145	45	Invenção

Os resultados mostram claramente um aperfeiçoamento na sensibilidade quando o aglutinante de baixa Tg é usado em relação ao aglutinante padrão 1.

REIVINDICAÇÕES

1 - Precursor de placa de impressão de fotopolímero que compreende um revestimento fotossensível em um suporte, em que o dito revestimento fotossensível
5 compreende uma composição que é fotopolimerizável na absorção de luz, a dita composição compreendendo pelo menos um aglutinante, um composto polimerizável, um agente de sensibilização e um foto-iniciador, **caracteri-**
zado pelo fato de que o dito aglutinante é um copolíme-
10 ro que tem uma Tg de menos que 70°C, e em que de 1 a 50 mol-% das unidades monoméricas do dito copolímero que contêm pelo menos um grupo ácido.

2 - Precursor de placa de impressão de fotopolímero, de acordo com a reivindicação 1, **caracteri-**
15 **zado** pelo fato de que o grupo ácido é selecionado a partir do grupo de ácido carboxílico (-COOH), um grupo de anidrido carboxílico $-(CO)O(CO)-$, um grupo sulfo $(-SO_3H)$, um grupo imido $(HN=)$, um grupo fosfono $(-PO(OH)_2)$, um grupo de N-acil sulfonamido $(-SO_2NH-COR)$,
20 ou um grupo de hidroxila fenólico (-fenil-OH).

3 - Precursor de placa de impressão de fotopolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato de que o aglutinante encontra-se presente em uma quantidade de 10
25 a 90 %, em peso, em relação ao peso total dos componentes não-voláteis da composição fotopolimerizável.

4 - Precursor de placa de impressão de fotopolímero, de acordo com a reivindicação 1, **caracteri-**

zado pelo fato de que o dito foto-iniciador é um composto de hexaaryl-bisimidazol.

5 - Precursor de placa de impressão de fotopolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato de compreender uma camada de proteção no topo do revestimento fotossensível.

6 - Precursor de placa de impressão de fotopolímero, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a camada de proteção tem um peso de revestimento seco de mais que $0,25 \text{ g/m}^2$ até menos do que $2,5 \text{ g/m}^2$.

7 - Precursor de placa de impressão de fotopolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato de que a composição fotopolimerizável é sensível a comprimentos de onda entre 300 e 600 nm.

8 - Precursor de placa de impressão de fotopolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato de que a exposição mínima para formação de imagem medida na superfície da placa, é de $100 \text{ } \mu\text{J/cm}^2$ ou menos.

9 - Precursor de placa de impressão de fotopolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato de que o aglutinante é um copolímero que contém unidades monoméricas de um ácido carboxílico α, β -insaturado e/ou um ácido bicarboxílico α, β -insaturado.

10 - Precursor de placa de impressão de fotopolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato de compreender ainda um composto polifuncional de (met)acrilato
5 como um agente de reticulação.

11 - Precursor de placa de impressão de fotopolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato de que o composto polimerizável contém um grupo de uretano e/ou
10 uréia e/ou um grupo amino terciário.

12 - Precursor de placa de impressão de fotopolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato de compreender ainda um agente de transferência de cadeia de ra-
15 dical.

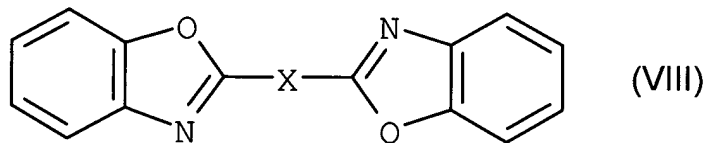
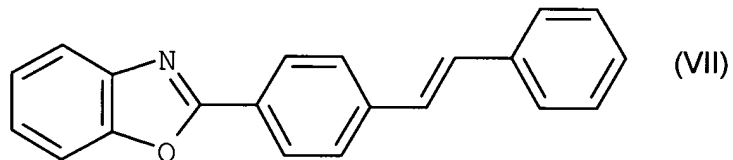
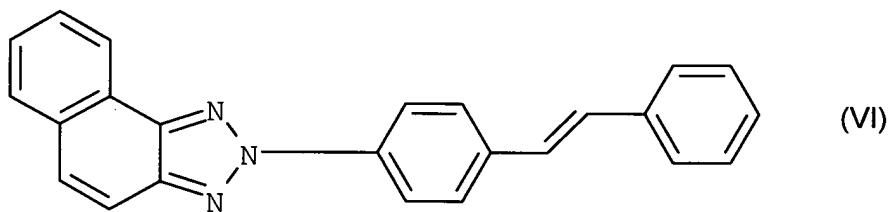
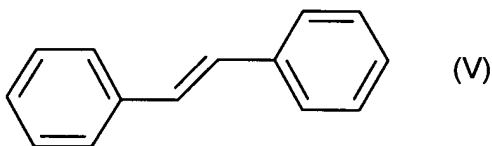
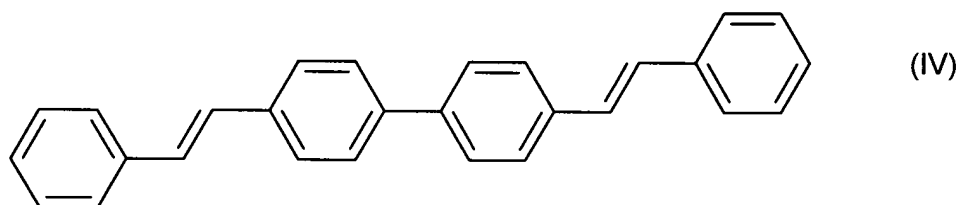
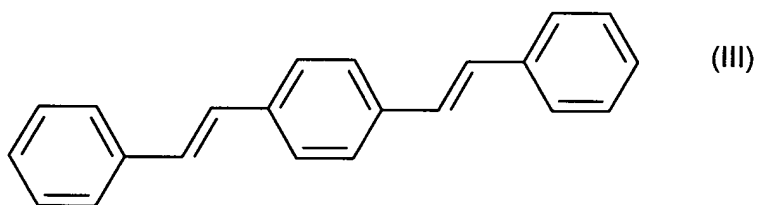
13 - Precursor de placa de impressão de fotopolímero, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de que o agente de transferência de cadeia de radical é um composto que contém enxofre.

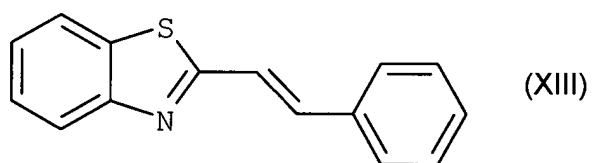
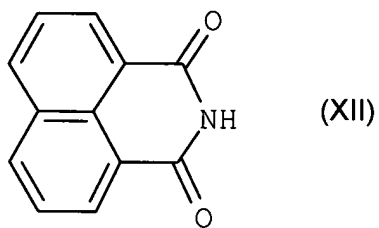
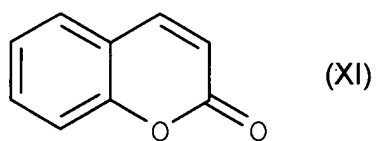
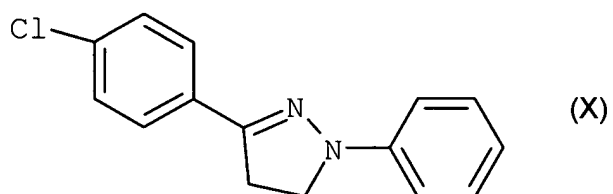
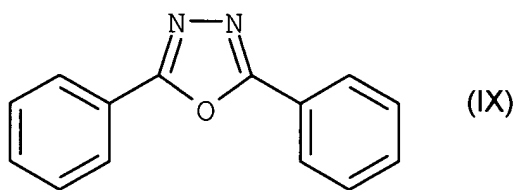
20 14 - Precursor de placa de impressão de fotopolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato de que agente de sensibilização é dotado de uma solubilidade em metil etil cetona de pelo menos 15 g/kg.

25 15 - Precursor de placa de impressão de fotopolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** pelo fato de que o agente de sensibilização é um agente de abrillantamento

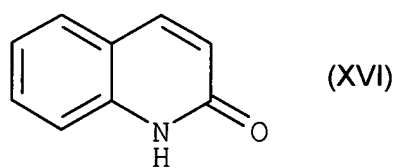
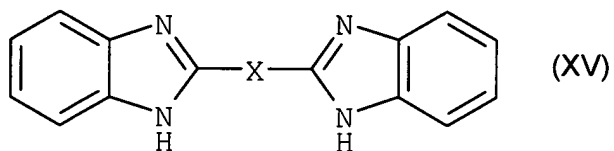
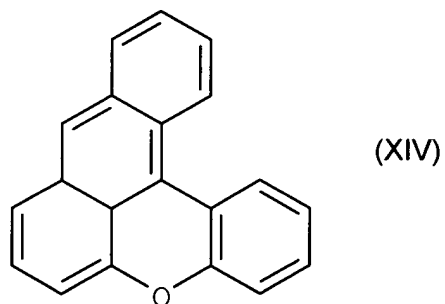
ótico.

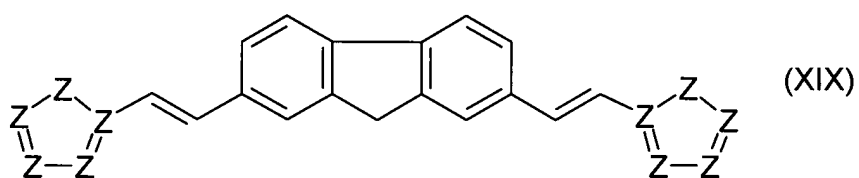
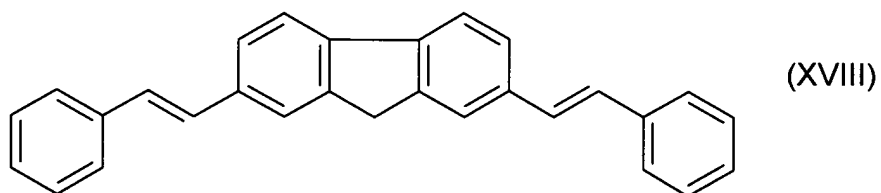
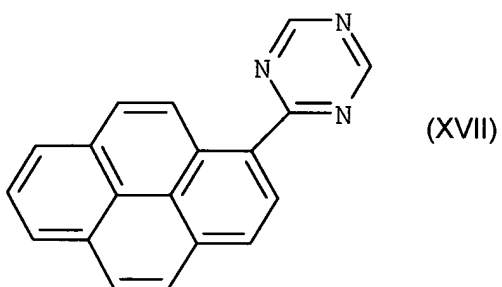
16 - Precursor de placa de impressão de
fotopolímero, de acordo com qualquer uma das reivindi-
cações precedentes, **caracterizado** pelo fato de que o
5 agente de sensibilização tem uma estrutura de acordo
com uma das seguintes fórmulas:



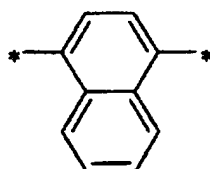
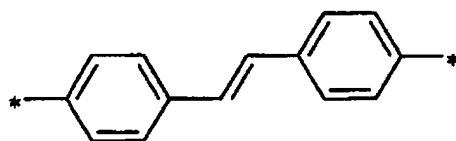
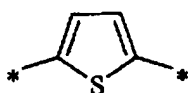


5





em que Z mutuamente independentemente significam
 10 átomos não metálicos, de não-hidrogênio, em que X é
 um dos seguintes grupos, com * indicando a posição
 de vinculação nas fórmulas anteriores:



e em que um ou mais dos núcleos em cada uma das formulas (III) a (XIX) anteriores pode ser independentemente substituído por um ou mais grupos selecionados a partir de alquila, alcoila, alquilcarbonil, alcóxicarbonil, aciloxi, carboxil, nitrilo, amino, hidroxila, alquil-sulfonil e aminossulfonil.

17 - Método para produzir uma placa de impressão litográfica, **caracterizado** pelo fato de compreender as etapas de proporcionar precursor de placa de impressão de fotopolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, expor o dito precursor de placa de impressão com um laser e processar o precursor de placa de impressão em um revelador alcalino aquoso.

18 - Método, de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado** por o laser ser dotado de um comprimento de onda de emissão na faixa de 300 a 600 nm.

19 - Método de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** por o laser ser dotado de um comprimento de onda de emissão na faixa de 350 a 450 nm.

20 - Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 19, **caracterizado** pelo fato de que a exposição do precursor de placa de impressão é realizada sob uma densidade de energia, medida na superfície da placa, de 100 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ou menos.

21 - Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 20, caracterizado pelo fato de nenhuma etapa de pré-aquecimento ser realizada.

RESUMOPRECURSOR DE PLACA DE IMPRESSÃO DE FOTOPOLÍMERO E
MÉTODO PARA PRODUZIR UMA PLACA DE IMPRESSÃO LITOGRAFICA

Expõe-se um precursor de placa de impressão de foto-polímero que compreende um revestimento fotossensível em um suporte, em que o dito revestimento fotossensível compreende uma composição que é fotopolimerizável na absorção de luz, a dita composição compreendendo pelo menos um ligante, um composto polimerizável, um sensibilizador e um foto-iniciador, caracterizado pelo fato de que o dito ligante é um copolímero que é dotado de uma Tg de pelo menos 70°C, e em que de 1 a 50 mol-% das unidades monoméricas do dito copolímero são substituídas por pelo menos um grupo ácido, tem uma sensibilidade muito alta e resistência das partes de imagem expostas contra reveladores alcalinos, quando expostas com um laser, mesmo se nenhuma etapa de preaquecimento for formada.