



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 333 442**

51 Int. Cl.:  
**G03F 7/033** (2006.01)  
**B41C 1/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05107827 .7**  
96 Fecha de presentación : **26.08.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1757981**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.02.2007**

54 Título: **Precursor de placa de impresión fotopolimérico.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.02.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.02.2010**

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

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

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 333 442 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Precursor de placa de impresión fotopolimérico.

5 **Campo de la invención**

La presente invención está relacionada con un precursor de placa de impresión fotopolimérico, comprendiendo un revestimiento fotosensible sobre un soporte, en donde dicho revestimiento fotosensible comprende una composición que es fotopolimerizable al absorber luz, comprendiendo dicha composición un aglutinante, un compuesto polimerizable, un sensibilizador y un fotoiniciador.

La invención está relacionada también con un método para la preparación de una placa de impresión litográfica con el mismo.

15 **Antecedentes de la invención**

En la impresión litográfica, la denominada impresión original o maestra -como una placa de impresión- es montada sobre un cilindro de la prensa de impresión. La placa maestra porta una imagen litográfica sobre su superficie y es obtenida una copia impresa al aplicar tinta a dicha imagen y, a continuación, transfiriendo la tinta desde la placa maestra al material receptor, el cual es, usualmente, papel. En la impresión convencional, denominada impresión litográfica "húmeda", la tinta, así como una fuente de solución acuosa (también denominado líquido amortiguador), son facilitadas a la imagen litográfica, la cual consiste en áreas oleofílicas (o hidrofóbicas, *i.e.*, aceptan la tinta de impresión, repelen el agua), así como áreas hidrofílicas (u oleofóbicas, *i.e.*, aceptan el agua, repelen la tinta). En la impresión denominada "driográfica", la imagen litográfica consiste en áreas que aceptan la tinta y en áreas a las que no se adhiere la tinta (repelen la tinta), y durante la impresión driográfica únicamente es suministrada tinta a la placa maestra. Usualmente la imagen litográfica es confeccionada por medio de la exposición de una imagen a una composición fotopolimerizable revistiendo un soporte, y revelando dicha imagen. Tales composiciones fotopolimerizables son de sobra conocidas en este campo, y no son sólo utilizadas para los precursores de placa de impresión, sino también, *e.g.*, como fotorresistencias para circuitos electrónicos impresos.

Dichas composiciones fotosensibles comprenden, usualmente, un aglutinante polimérico, un compuesto polimerizable insaturado y un fotoiniciador y, a menudo, son de baja sensibilidad, de tal forma que la exposición tiene que ser llevada a cabo mediante lámparas de alta intensidad continua, de segundos a minutos.

Como un ejemplo, tales composiciones fotopolimerizables de baja intensidad son conocidas a través de la DE 2 064 080 OS, en donde el polímero aglutinante comprende copolímeros específicos de éster de ácido metacrílico de alquilo de cadena larga/ácido metacrílico que, preferiblemente, presentan un índice de acidez de 100 a 250. Se revela que tales composiciones aumentan la adhesión a soportes metálicos de cualquier tipo, en particular a las superficies de cobre, y se describe que capas endurecidas comprendiendo tales copolímeros poseen una buena resistencia contra los reveladores.

La composición de resina fotosensible conforme a la EP 398 325 A comprende, como un aglutinante, una mezcla de un polímero hidrofóbico y un polímero hidrofílico, en donde el polímero hidrofílico comprende grupos hidrofílicos - como los grupos carboxi- y el polímero hidrofóbico comprende, preferiblemente, sustituyentes de la clorina, y presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) no superior a los 5°C. Se revela que dichas composiciones son útiles para la producción de placas de impresión flexográficas con buena resistencia a la tinta.

Conforme a la US 4.780.393 y a la US 4.940.647, las composiciones fotopolimerizables reveladas en las mismas, comprendiendo un aglutinante polimérico, un compuesto polimerizable, un fotoiniciador y un tinte leuco, presentan ventajas *e.g.*, en sensibilidad y en contraste. En el Ejemplo 1 se hacen demostraciones, en cada caso, con películas resistentes a la sequedad, realizándose la exposición a una corta distancia por medio de una lámpara de haluro de 5 kW dopada con hierro.

Se revela en la GB 1 576 217 que una composición fotopolimerizable comprendiendo un sistema fotoiniciador específico y, opcionalmente, un aglutinante polimérico, presenta una buena sensibilidad lumínica en combinación con una alta densidad de reticulado. Conforme a los ejemplos, la exposición ha de ser realizada con lámparas de alta energía, *e.g.*, una lámpara de arco spot "Xenokop" de 8 kW, para una placa de circuito de cobre revestida.

Se sabe de composiciones fotosensibles con copolímeros aglutinantes comprendiendo unidades de polímeros en bloque específicas, *e.g.*, que las de la EP 718 695 A dan como resultado un copolímero granular; que las de la US 5 348 844, en donde un copolímero en bloque lineal de composición específica es mezclado con un copolímero látex, proporcionan una composición revelable en agua; de las de la US 5.212.049, en combinación con un compuesto polimerizable específico; de las de la EP 480 335 A, que dan como resultado aglutinantes elastoméricos amfifílicos; de las de la US 4 248 960, en donde el copolímero es colocado en una lámina por separado; de las de la US 6 326 126, para aglutinantes tercopoliméricos específicos; de las de la US 6 017 678, para polímeros aglutinantes con, al menos, 4 bloques diferentes; y de las de la US 6 780 566, de composiciones comprendiendo una mezcla de copolímeros específicos.

Las placas de impresión maestras pueden ser obtenidas, *e.g.*, por medio del método denominado *de ordenador a película* (CtF), en donde son llevadas a cabo digitalmente distintas fases antes de la impresión, tales como la selección del tipo de letra, el escaneado, la separación por color, el filtrado, la captura, la disposición e imposición, y cada selección de color es transferida a una película para artes gráficas utilizando una fotocomponedora. Después del  
5 procesado, la película puede ser utilizada como una máscara para la exposición de un material de imagenología, denominado precursor de placa y, después del procesado de la placa, es obtenida una placa de impresión que puede ser utilizada como una placa maestra.

Desde alrededor de 1995 ha ganado mucho interés el denominado método *ordenador a placa* (CtP). Este método,  
10 también denominado *directo a placa* evita la creación de la película debido a que el documento digital es transferido directamente a un precursor de placa de impresión por medio de una denominada componedora de placas. El precursor de placa de impresión para CtP es denominado, usualmente, una placa digital.

Con el fin de permitir la salida directa de las imágenes digitales a los precursores de placa de impresión, han  
15 sido desarrolladas composiciones fotopolimerizables que son lo suficientemente sensibles como para ser expuestas directamente a un rayo láser y, por lo tanto, a tiempos cortos por píxel. Por tiempo por píxel se entiende, en el contexto de la presente invención, el tiempo efectivo durante el que es expuesta cada parte de la placa de impresión al escáner de rayo láser.

Las placas digitales pueden ser divididas aproximadamente en tres categorías: (i) placas de plata, las cuales trabajan  
20 según el mecanismo de difusión por transferencia de sal de plata; (ii) placas fotopoliméricas UV/VIS, las cuales contienen una composición fotopolimerizable que se endurece al ser expuesta a la luz; y (iii) placas térmicas (incluyendo fotopolímero IR, Novolak y con base de látex), en las cuales el mecanismo de imagenología es desencadenado por calor o por conversión de luz a calor. Las placas térmicas son sensibilizadas, principalmente, a láseres infrarrojos que emiten a 830 nm o a 1064 nm. Las placas fotopoliméricas usuales son sensibilizadas a la luz visible, principalmente a  
25 la exposición a un láser Ar (488 nm) ó a un láser FD-YAG (532 nm). La disponibilidad a gran escala de diodos láser azul o violeta de bajo costo, desarrollados originalmente para el almacenamiento de información por medio de DVD, ha permitido la producción de componedoras de placa que operan en una longitud de onda más corta. Más específicamente, han sido realizados láseres semiconductores que emiten de 350 a 450 nm, utilizando un material InGaN  
30 (*nitruro de indio-galio*).

A través de la EP 1 403 043 se sabe de capas sensibles a IR comprendiendo un aglutinante de éster de ácido  
poliacrílico ó de amida de ácido poliacrílico, que posee, al menos, un grupo de ácido carboxílico libre en cada unidad  
35 repetidora. El aglutinante es descrito como un homopolímero o un copolímero y, preferiblemente, presenta una Tg de 70 a 300°C. Aglutinantes similares son descritos también en la EP 1 403 042, en la EP 1 403 041 y en la EP 1 176 467.

A través de la ED 1 349 006 se sabe de composiciones fotopolimerizables con una alta sensibilidad a la luz UV, a  
la violeta y a la azul, que comprenden sensibilizadores específicos, y en donde el aglutinante utilizado en los ejemplos  
40 es un copolímero de metacrilato/ácido metacrílico presentando una Tg superior a los 100°C.

En placas fotopoliméricas conocidas, en particular en placas de alta sensibilidad, ha sido observado que el proceso  
de polimerización durante la exposición usualmente termina antes de que todas las áreas expuestas hayan podido  
desarrollar resistencia ante la disolución por un revelador acuoso. Ha sido descubierto que este punto, donde tiene  
45 lugar muy poca polimerización más, o ninguna en absoluto, puede ser evitado utilizando una denominada fase de precalentamiento. La fase de precalentamiento es llevada a cabo, usualmente, directamente después de la exposición lumínica, en particular cuando se utilizan láseres UV o de luz visible y consistente, usualmente, en calentar el precursor de placa de impresión de 10 segundos a 1 minuto hasta alcanzar temperaturas en el rango de 90°C a 150°C, con el fin de promover la polimerización antes de la fase de revelado. Esta fase no es favorable, ya que precisa de equipo especial y de tiempo extra para el proceso de fabricación. Además, la fase de precalentamiento puede causar *artefactos*  
50 en la imagen impresa, similares a los denominados *asteroides*, que pueden ser evitados por medio de la presente invención.

## Resumen de la invención

Es un objetivo de la presente invención el proporcionar un precursor de placa de impresión fotopolimérico que  
55 pueda ser expuesto a un láser de baja intensidad y que posea una resistencia suficiente de la composición endurecida *imagewise* (en el sentido de la imagen), incluso sin realizarse fase de precalentamiento entre la exposición y el revelado, y que pueda ser procesado por reveladores alcalinos sin que se produzcan pérdidas de partes en la imagen.

Sorprendentemente, el objeto de la presente invención puede ser conseguido por medio de un precursor de placa  
de impresión fotopolimérico con una composición fotopolimerizable comprendiendo, al menos, un aglutinante, un  
compuesto polimerizable, un sensibilizador y un fotoiniciador, en donde dicho aglutinante es un copolímero que  
60 presenta una Tg inferior a los 70°C, y en donde de un 1 a un 50% en mol de las unidades monoméricas de dicho copolímero contienen, al menos, un grupo ácido. El precursor de placa de impresión de la presente invención es un precursor de placa de impresión flexográfica o litográfica, siendo altamente preferido el último.

En particular, el objetivo de la presente invención puede ser conseguido por medio de un método de preparación de una placa de impresión litográfica comprendiendo las fases de: proporcionar un precursor de placa de impresión fotopolimérico, conforme es definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes; exponer dicho precursor de placa de impresión a un láser; y procesar el precursor de placa de impresión en un revelador alcalino acuoso.

Las realizaciones preferidas del precursor de placa de impresión y del método para preparar una placa de impresión litográfica con el mismo, son definidas en las reivindicaciones adjuntas.

## 10 Descripción detallada de la invención

La presente invención está relacionada con un precursor de placa de impresión fotopolimérico comprendiendo un revestimiento fotosensible sobre un soporte, en donde dicho revestimiento fotosensible comprende una composición que es fotopolimerizable al absorber luz, comprendiendo dicha composición, al menos, un aglutinante, un compuesto polimerizable, un sensibilizador y un fotoiniciador, caracterizándose porque dicho aglutinante es un copolímero que presenta una Tg inferior a los 70°C, y en donde de un 1 a un 50% en mol de las unidades monoméricas de dicho copolímero contienen, al menos, un grupo ácido.

La temperatura de transición vítrea (Tg), conforme a la presente invención, es determinada por calorimetría de escaneo diferencial (DSC).

Aunque el precursor de placa de impresión fotopolimérico de la presente invención puede ser utilizado también de forma ventajosa para la exposición de alta intensidad, y también cuando se utiliza una fase de precalentamiento, las ventajas de la presente invención son particularmente mayores para la exposición a láser de media a baja energía y sin fase de precalentamiento, en particular cuando se utiliza luz UV o luz visible.

Sin conocer los mecanismos subyacentes, el aglutinante con baja Tg da como resultado una Tg general inferior para la capa de película, lo cual podría permitir una difusión más fácil de las especies iniciadoras y de los monómeros propagadores a través de la matriz fotopolimerizante, lo que resulta en un grado superior de polimerización sin necesidad de utilizar un precalentamiento para elevar la temperatura de la capa de película por encima de la Tg. Posiblemente, debido a que la irradiación con un láser visible produce poco calor, la ventaja de un aglutinante con baja Tg puede ser mayor para los sistemas sensibles a la luz visible que para los sistemas sensibles a la IR, en los cuales el calor es producido durante la irradiación.

En una realización preferida de la presente invención, la composición fotopolimerizable es sensible a longitudes de onda entre los 300 y los 1.200 nm, en particular entre 300 y 600 nm y, es particularmente preferida, entre 350 y 450 nm. Se prefiere que la composición fotopolimerizable posea una alta sensibilidad, en particular que la exposición mínima necesaria para la formación de la imagen, medida sobre la superficie de la placa, sea de 100  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  o inferior.

El aglutinante de la presente invención puede ser seleccionado de entre una amplia serie de copolímeros orgánicos, según es aquí reivindicado. El copolímero puede ser polimerizado con dos, tres, cuatro o más monómeros diferentes mezclados y, preferiblemente, contiene dos o tres monómeros diferentes. En el contexto de la presente invención, *monómeros diferentes* quiere decir monómeros de diferente estructura química. Los diferentes monómeros pueden encontrarse distribuidos en el copolímero aglutinante de la presente invención de cualquier forma, *e.g.*, aleatoriamente o como bloques. En una realización preferida de la presente invención, los diferentes monómeros se encuentran distribuidos aleatoriamente y/o comprenden bloques con una longitud media inferior a las 20 unidades monoméricas.

El aglutinante de la presente invención puede ser también una composición de diferentes copolímeros, siempre que la Tg media de la composición sea inferior a los 70°C y que de un 1 a un 50% en mol de las unidades monoméricas en dicha composición contenga, al menos, un grupo ácido.

La Tg del aglutinante conforme a la presente invención es, preferiblemente, inferior a los 60°C, en particular, inferior a los 50°C y, particularmente preferido, inferior a los 30°C. Sin embargo, este valor depende de la cantidad de aglutinante utilizado en la capa fotográfica. Por ejemplo, cuando es utilizada una cantidad mayor de aglutinante, es más importante que la Tg sea baja que cuando es usada una cantidad menor de aglutinante, debido al hecho de que una pequeña cantidad de aglutinante ejercerá una influencia menor en la Tg general de la capa fotográfica que una cantidad grande de aglutinante. La cantidad de aglutinante(s) varía, por lo general, de un 10 a un 90% en peso, preferiblemente de un 20 a un 80% en peso, en relación con el peso total de los componentes no volátiles de la composición.

En una realización preferida de la presente invención, de un 2 a un 30% en mol y, particularmente preferido, de un 5 a un 25% en mol de las unidades monoméricas de dicho copolímero contienen, al menos, un grupo ácido.

El grupo ácido conforme a la presente invención es, preferiblemente, un grupo de ácido carboxílico (-COOH), un grupo de anhídrido carboxílico (-CO)O(CO)-, un grupo sulfo (-SO<sub>3</sub>H), un grupo imido (HN=), un grupo fosfono (-PO(OH)<sub>2</sub>), un grupo N-acil sulfonamido (-SO<sub>2</sub>NH-COR), o un grupo hidroxifenólico (-fenil-OH).

## ES 2 333 442 T3

Son particularmente preferidos como aglutinantes de la presente invención los copolímeros comprendiendo grupos de ácido carboxílico como grupo ácido, en particular los copolímeros conteniendo unidades monoméricas de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados y/o unidades monoméricas de ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico o ácido itacónico.

5 Ejemplos particularmente útiles de copolímeros son aquéllos conteniendo unidades de ácido (met)acrílico, ácido itacónico y/o ácido crotonico junto con unidades de alquil (met)acrilatos, met(acrilatos) con alquilo sustituido (tales como el hidroxietilmetacrilato), fluoroalquil (met)acrilatos, alil met(acrilatos) y/o (met)acrilonitrilo. También son adecuados los copolímeros conteniendo unidades de anhídrido maleico, ésteres de ácido maleico o monoalquilésteres, alquilenoxiésteres o aminoalquilenoxiésteres de ácido maleico. Entre éstos, por ejemplo, se encuentran los copolí-  
10 meros conteniendo unidades de anhídrido maleico y estireno, éteres o ésteres insaturados, o hidrocarburos alifáticos insaturados, y los productos de esterificación obtenidos de tales copolímeros.

Aglutinantes adecuados adicionales son los productos obtenibles de la reacción de polímeros conteniendo hidroxilo  
15 con anhídridos dicarboxílicos intramoleculares, tales como el anhídrido maleico o el anhídrido (met)acrílico. Otros aglutinantes útiles son los polímeros en los que se encuentran presentes grupos con átomos de hidrógeno ácido, los cuales han sido modificados por medio de la reacción de los grupos  $-\text{CO}_2\text{H}$ ,  $-\text{OH}$  ó  $-\text{NH}_2$  con, por ejemplo, compuestos conteniendo un grupo isocianato, hidroxilo, carboxi o epoxi. También son polímeros adecuados los que contienen grupos hidroxilo alifáticos o aromáticos, por ejemplo, los copolímeros conteniendo unidades de hidroxialquil (met)acrilatos,  
20 alcohol alílico, hidroxiestireno o alcohol vinílico, así como resinas epoxi, siempre que porten un número suficiente de grupos OH libres.

Los polímeros orgánicos utilizados como aglutinantes presentan un peso medio molecular típico  $M_w$  de entre 600  
25 y 2.000.000, preferiblemente entre 1.000 y 500.000. Se da mayor preferencia a los polímeros presentando un índice de acidez entre 10 y 250, preferiblemente entre 20 y 200, o un número hidroxilo entre 50 y 750, preferiblemente entre 100 y 500.

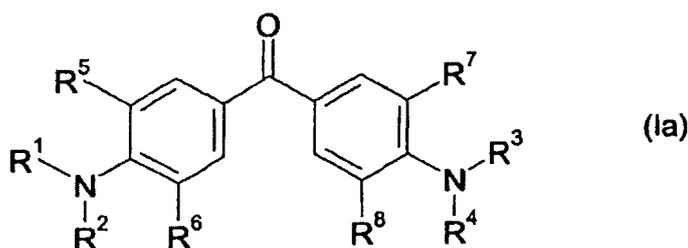
En una realización preferida de la presente invención la composición fotopolimerizable comprende un estabili-  
30 zador de radicales. Dicho estabilizador de radicales puede ser seleccionado de entre los estabilizadores de radicales conocidos. Los compuestos útiles como estabilizadores de radicales de la presente invención son también conocidos antioxidantes o carroñeros de radicales, que son utilizados como aditivos para, *e.g.*, los polímeros. Preferiblemente, el estabilizador de radicales utilizado en la presente invención es un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en fenoles, fosfitos orgánicos, fosfonitos orgánicos, aminas, hidroxilaminas, lactonas, hidroquinonas, compuestos de azufre divalente -como los tioéteres y los tioésteres-, complejantes metálicos -en donde los fenoles comprenden compuestos mono-, di- y trihidroxifenilo- y, en particular, el estabilizador de radicales utilizado en la presente invención  
35 es un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en fenoles obstaculizados, hidroquinonas O-alkiladas, fosfitos orgánicos, fosfonitos orgánicos, aminas aromáticas, aminas obstaculizadas, dialquilhidroxilaminas, benzofuranonas y dialquil tioldipropionatos.

40 Los estabilizadores de radicales son incorporados, preferiblemente, a la composición fotopolimerizable de la presente invención en una cantidad del 0,01 al 5% en peso, en particular del 0,015 al 3% en peso, en relación con el peso total de los compuestos no volátiles de la composición fotopolimerizable.

Un tinte sensibilizador (sensibilizador) utilizado preferiblemente en la presente invención, cuando es incorporado  
45 a la composición fotopolimerizable, presenta una longitud de onda de absorción que varía de 300 a 1.200 nm, preferiblemente de 300 a 600 nm y, es particularmente preferido, que varíe de 350 a 450 nm, y esto hace que la placa de impresión fotopolimérica sea sensible a la luz dentro de dichos rangos de longitud de onda.

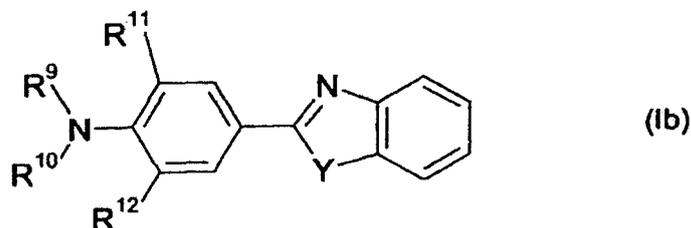
En una realización preferida de la presente invención, es utilizado un sensibilizador que presenta una solubilidad  
50 en metil etil cetona de, al menos, 15 g/kg, preferiblemente de 15 a 250 g/kg, medido a 20°C.

Los tintes sensibilizadores conocidos pueden ser utilizados en la composición de la presente invención. Los tipos  
55 adecuados incluyen compuestos de dialquilaminobenceno, como (Ia) e (Ib)

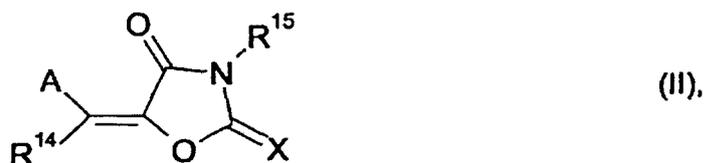


## ES 2 333 442 T3

en donde cada uno de ellos, de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> -los cuales son independientes entre sí- es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono (grupo alquilo C<sub>1-6</sub>), y cada uno de ellos, de R<sup>5</sup> a R<sup>8</sup>, es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, siempre que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>5</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>6</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>7</sup> o R<sup>4</sup> y R<sup>8</sup>, puedan estar enlazados entre sí para formar un anillo;



en donde cada uno de los R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> -los cuales son independientes entre sí- es un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, cada uno de los R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> -los cuales son independientes entre sí- es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, Y es un átomo de azufre, un átomo de oxígeno, dialquilmileno ó -N(R<sup>13</sup>)-, y R<sup>13</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, siempre que R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>11</sup> ó R<sup>10</sup> y R<sup>12</sup>, puedan estar enlazados entre sí para formar un anillo, conforme es revelado en la EP 1 148 387 A1; compuestos conforme a la fórmula (II)



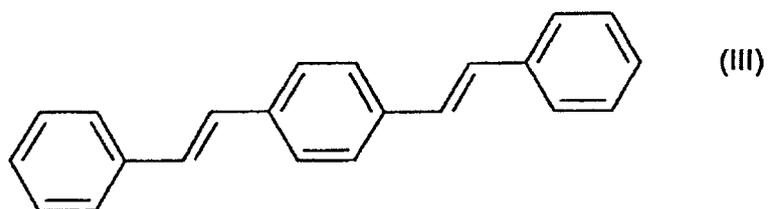
en donde A representa un anillo aromático o un anillo heterocíclico opcionalmente sustituido, X representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre ó -N(R<sup>16</sup>)-, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> -cada uno de ellos independientemente- representa un átomo de hidrógeno o un grupo de átomo no metálico monovalente, y A y R<sup>14</sup> ó R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup>, pueden ser ligados entre sí para formar un anillo alifático o aromático, conforme es revelado en la EP 1 280 006 A2; compuestos 1,3-dihidro-1-oxo-2H-indeno, conforme son revelados en la EP 1 035 435 A2; los tintes sensibilizadores revelados en la EP 1 048 982 A1, EP 985 683 A1, EP 1 070 990 A1 y EP 1 091 247 A2; y/o un agente abrillantador óptico.

Para conseguir una sensibilidad muy alta, es preferido como sensibilizador un agente abrillantador óptico. Un abrillantador óptico típico, también conocido como "agente blanqueador fluorescente", es un compuesto orgánico desde incoloro a ligeramente coloreado, que es capaz de absorber la luz que presenta una longitud de onda en el rango de 300 a 450 nm, y de emitir la energía absorbida como luz fluorescente con una longitud de onda en el rango de entre 400 y 500 nm. Es dada una descripción del principio físico y de la química de los abrillantadores ópticos en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Enciclopedia Ullmann de Química Industrial), sexta edición, versión electrónica, Wiley-VCH 1998. Básicamente, el abrillantador óptico adecuado contiene sistemas  $\pi$ -electrón comprendiendo un núcleo carbocíclico o heterocíclico. Representantes adecuados de estos compuestos son, *e.g.*, los estilbenos, los diestirilbencenos, los diestirilbifenilos, los divinilestilbenos, los triazinilaminoestilbenos, los estilbeniltriazoles, los estilbenilnaftotriazoles, los bis-triazolestilbenos, los benzoxazoles, los bisfenilbenzoxazoles, los estilbenilbenzoxazoles, los bis-benzoxazoles, los furanos, los benzofuranos, los bis-benzimidazoles, las difenilpirazolinás, las difeniloxadiazoles, las coumarinas, las naftalimidás, los xantenos, los carboestirilos, los pirenos y los derivados de 1,3,5-triazinilo, y los compuestos de divinilfluoreno.

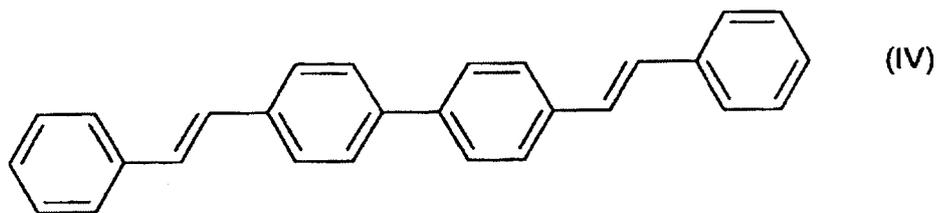
# ES 2 333 442 T3

Más específicamente, los agentes abrillantadores ópticos poseyendo una estructura conforme a una de las siguientes fórmulas son adecuados como sensibilizadores para su utilización en la composición de la presente invención:

5



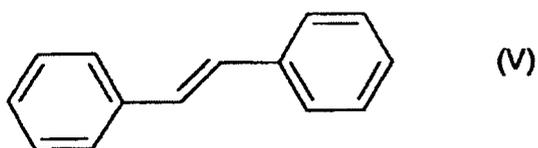
10



15

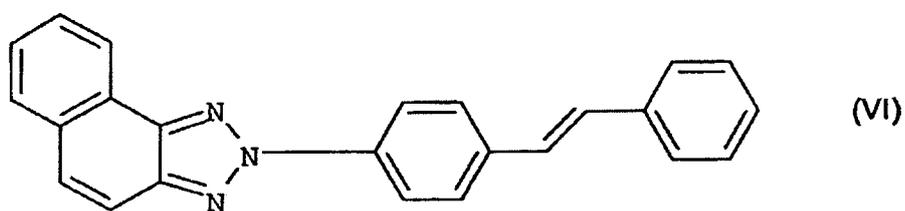
20

25



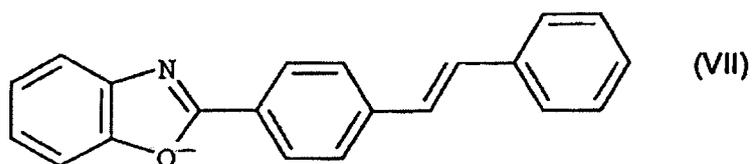
30

35



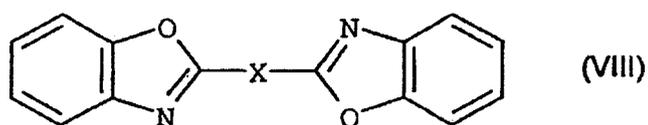
40

45



50

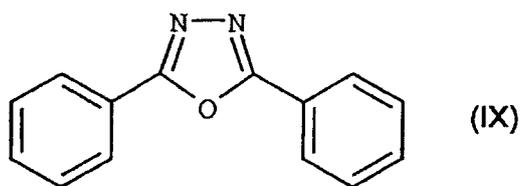
55



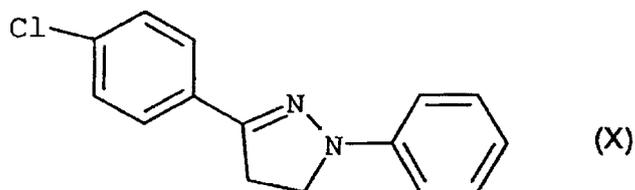
60

65

5



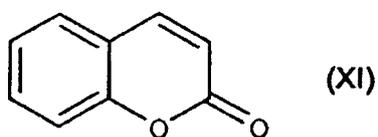
10



15

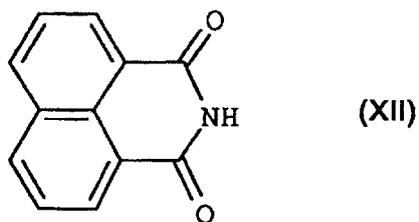
20

25



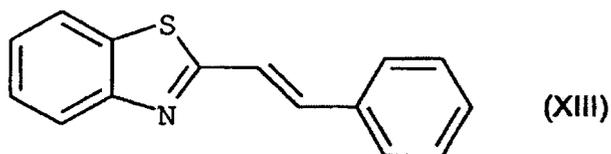
30

35



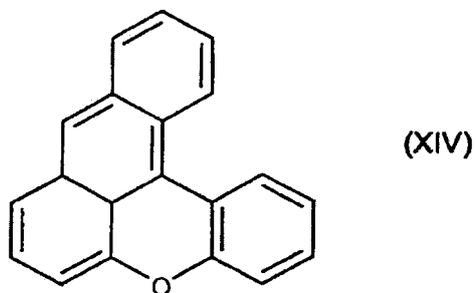
40

45



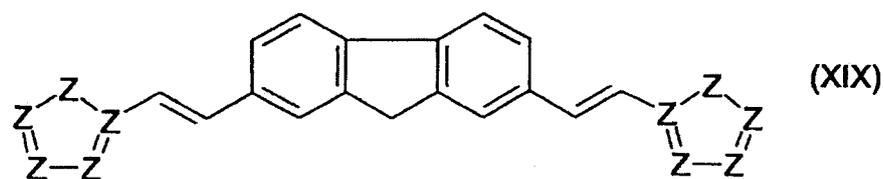
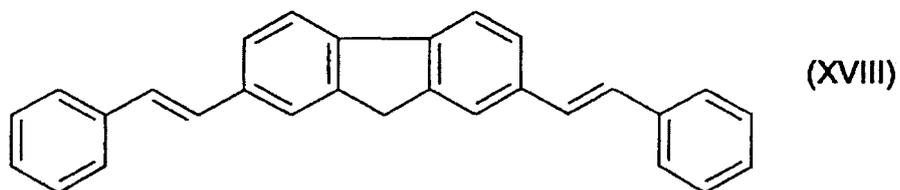
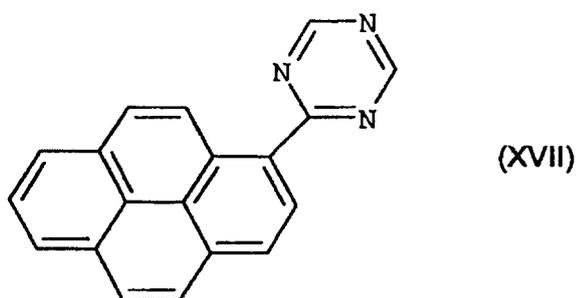
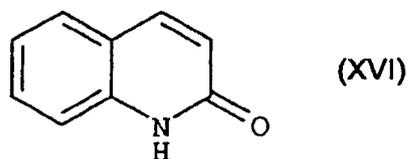
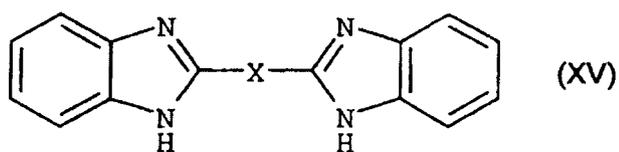
50

55

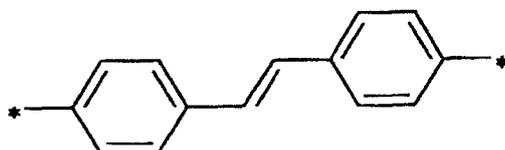
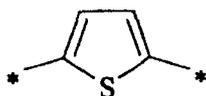


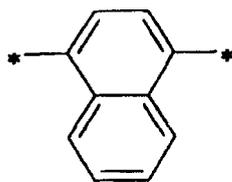
60

65



55 en donde Z -ambos grupos independientemente- son átomos no metálicos, no de hidrógeno, en donde X es uno de los siguientes grupos, denotando el signo \* la posición de unión en las fórmulas anteriores:

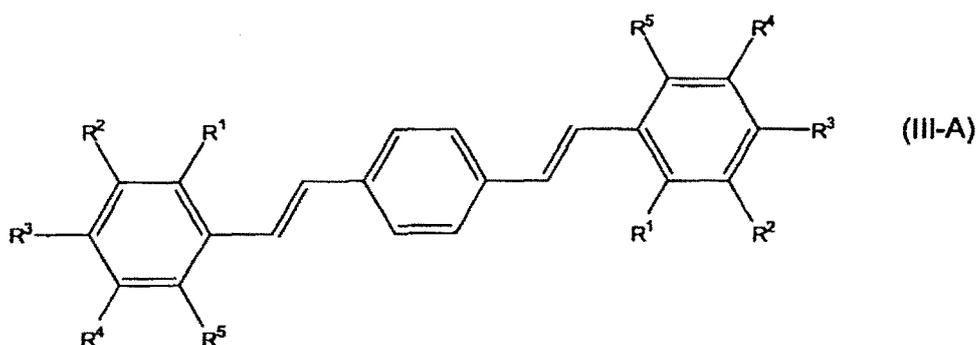




15 y en donde uno o más de los núcleos en cada una de los anteriores fórmulas (III) a (XIX) puede ser sustituido independientemente por uno o más grupos seleccionados de entre alquilo, alcoxi, alquilcarbonilo, alcocarbonilo, aciloxi, carboxilo, nitrilo, amino, hidroxilo, alquilsulfonilo y aminosulfonilo.

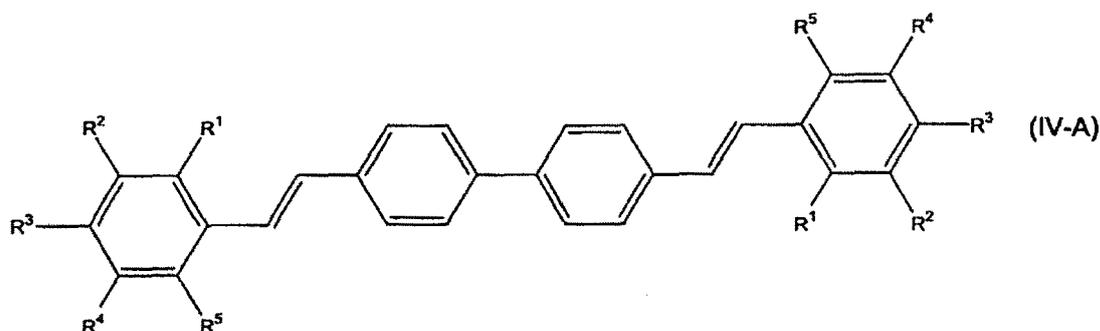
20 Abrillantadores ópticos especialmente adecuados son los compuestos que son capaces de ser disueltos en solventes orgánicos. Los abrillantadores ópticos pueden ser usados como único compuesto o como una mezcla de distintos materiales. La cantidad total de estos compuestos varía desde un 0,1 a un 10% en peso, preferiblemente de un 0,5 a un 8% en peso, en relación con el peso total de los compuestos no volátiles en la composición fotopolimerizable.

25 Los abrillantadores ópticos altamente preferidos incluyen compuestos de la fórmula (III-A) a la (XII-A) y de la (XIV-A) a la (XVII-A):



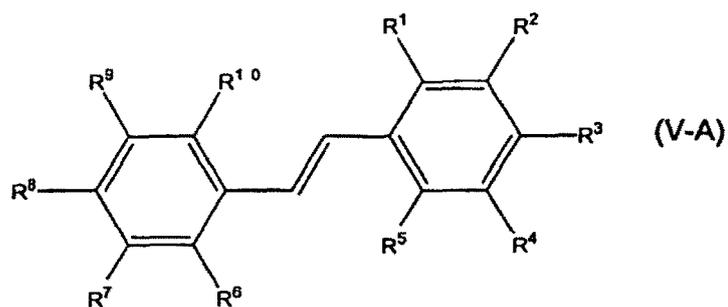
40 en donde

- 45 a) R<sup>1</sup> representa metilo, y de R<sup>2</sup> a R<sup>5</sup>, cada uno, representa H,  
 b) R<sup>2</sup> a R<sup>4</sup> representan metoxi, y R<sup>1</sup> y R<sup>5</sup> representan H,  
 c) R<sup>1</sup> representa CN, y de R<sup>2</sup> a R<sup>5</sup>, cada uno, representa H ó  
 50 d) R<sup>3</sup> representa CN, y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, cada uno, representa H;



65 en donde de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup>, cada uno, representa H, y R<sup>5</sup> representa metoxi;

5



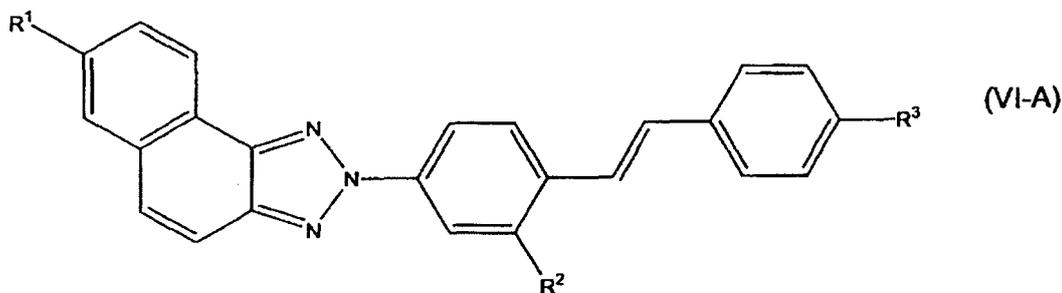
10

15 en donde

- a) De R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup>, cada uno, representa H,
- b) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y de R<sup>4</sup> a R<sup>10</sup>, cada uno, representa H, y R<sup>3</sup> representa metoxi o,
- c) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, de R<sup>4</sup> a R<sup>7</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup>, cada uno, representa H, y R<sup>3</sup> y R<sup>8</sup>, cada uno, representa metoxi;

20

25



30

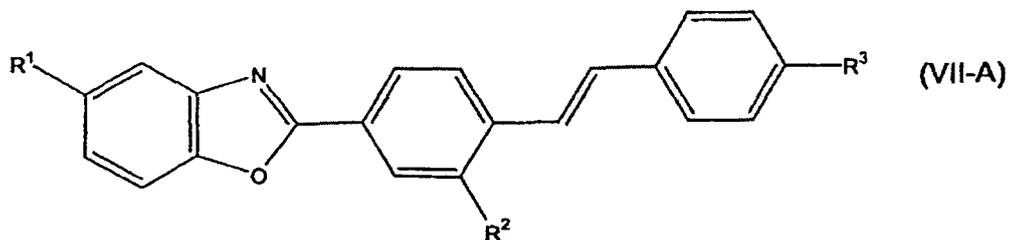
35

en donde

- a) R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> representan H, y R<sup>2</sup> representa ácido fenilsulfónico o sales de ácido fenilsulfónico o,
- b) R<sup>1</sup> representa H, R<sup>2</sup> representa CN y R<sup>3</sup> representa Cl;

40

45



50

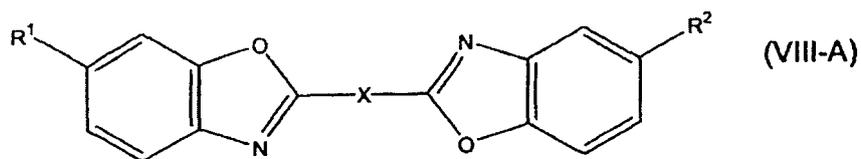
55

en donde

- a) R<sup>1</sup> representa t-butilo, R<sup>2</sup> representa H y R<sup>3</sup> representa fenilo,
- b) R<sup>1</sup> representa metilo, R<sup>2</sup> representa H y R<sup>3</sup> representa carboximetilo o,
- c) R<sup>1</sup> representa H, R<sup>2</sup> representa H y R<sup>3</sup> representa 2-(4-metil-oxa-3,3-diazola);

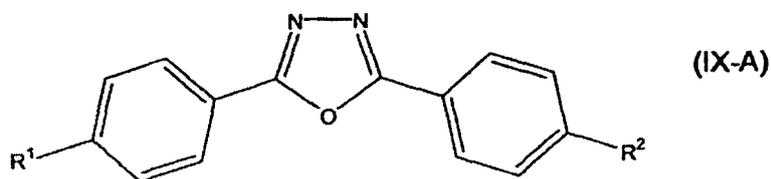
60

65



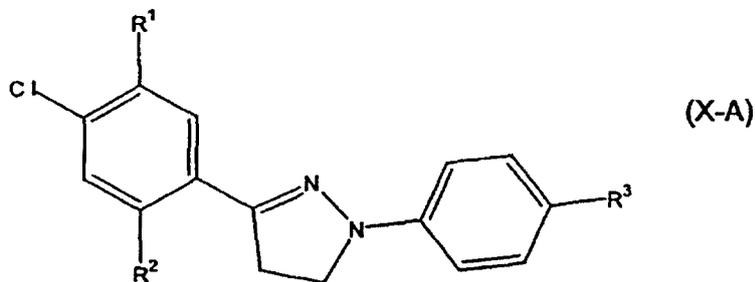
10 en donde

- 15
- a) X representa 4,4'-etilbenodiol, y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, cada uno, representa H,
  - b) X representa 2,5-tiofenodiol, y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, cada uno, representa t-butilo,
  - c) X representa 1,4-naftalenodiol, y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, cada uno, representa H ó
  - d) X representa 1,1-etanodiol, y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, cada uno, representa metilo;



25

30 en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, cada uno, representa dietilamino;

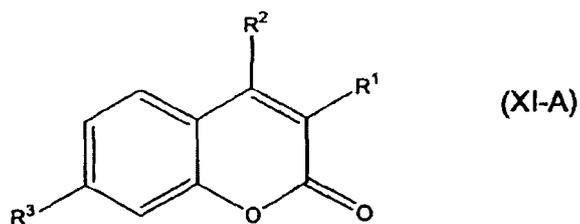


40

45 en donde

- 50
- a) R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, cada uno, representa H, y R<sup>3</sup> representa SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>,
  - b) R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, cada uno, representa H, y  
R<sup>3</sup> representa SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,
  - 55 c) R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, cada uno, representa H, y  
R<sup>3</sup> representa SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,
  - d) R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, cada uno, representa H, y R<sup>3</sup> representa SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ó
  - 60 e) R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, cada uno, representa H, y R<sup>3</sup> representa SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH;

65

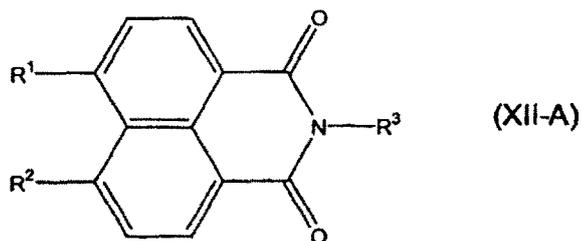


10

en donde

- 15
- a) R<sup>1</sup> representa H, R<sup>2</sup> representa Me, y R<sup>3</sup> representa dietilamino,
- b) R<sup>1</sup> representa fenilo, R<sup>2</sup> representa H, y R<sup>3</sup> representa 2-N-naftatriazolilo,
- c) R<sup>1</sup> representa H, R<sup>2</sup> representa metilo, y R<sup>3</sup> representa OH,
- 20
- d) R<sup>1</sup> representa fenilo, R<sup>2</sup> representa H, y  
R<sup>3</sup> representa NH-(4,6-dicloro)-(1,3,5,-)triazina ó
- 25
- e) R<sup>1</sup> representa Ph, R<sup>2</sup> representa H, y  
R<sup>3</sup> representa 1-(3-metilpirazolinilo);

30



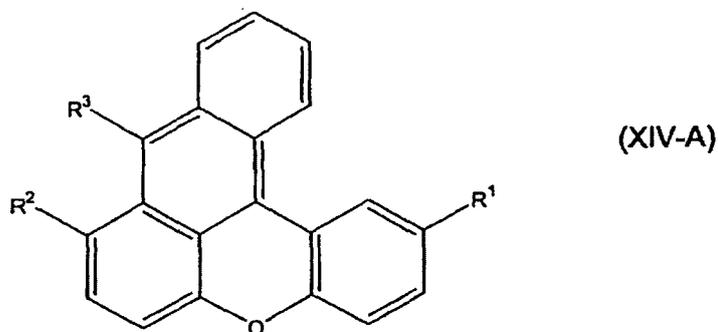
35

40

en donde

- a) R<sup>1</sup> representa H, R<sup>2</sup> representa metoxi, y R<sup>3</sup> representa metilo;
- 45
- ó
- b) R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, cada uno, representa OEt, y R<sup>3</sup> representa metilo;

50



55

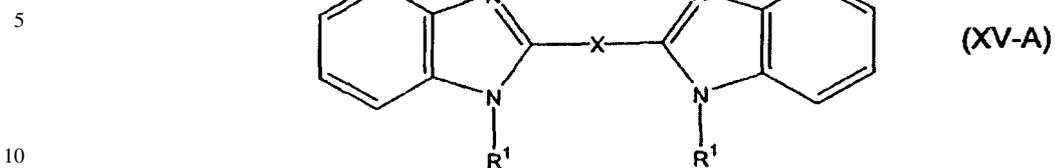
60

65

en donde

- a) R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, cada uno, representa metilo, y R<sup>3</sup> representa H ó

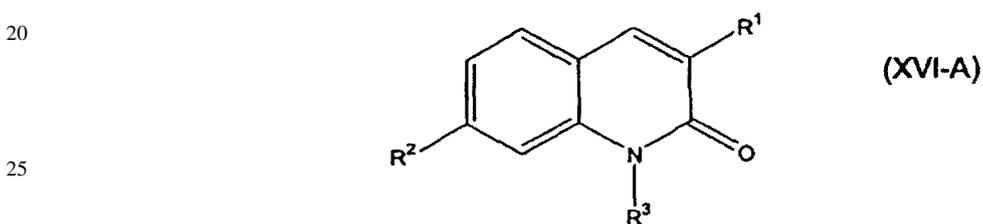
b)  $R^1$  y  $R^2$ , cada uno, representa metilo, y  $R^3$  representa carboximetilo;



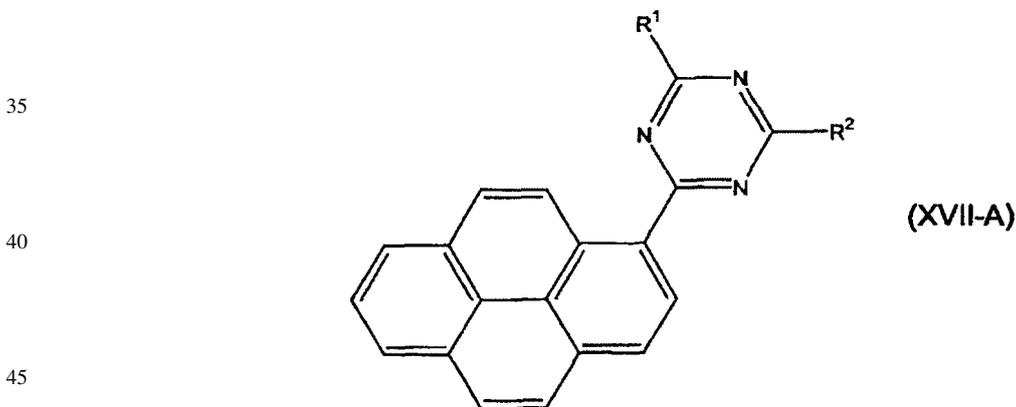
en donde

15 a) X representa 1,2-etanodiol, y  $R^1$  representa Me ó

b) X representa 4,4'-etilbenodiolo, y  $R^1$  representa metilo;

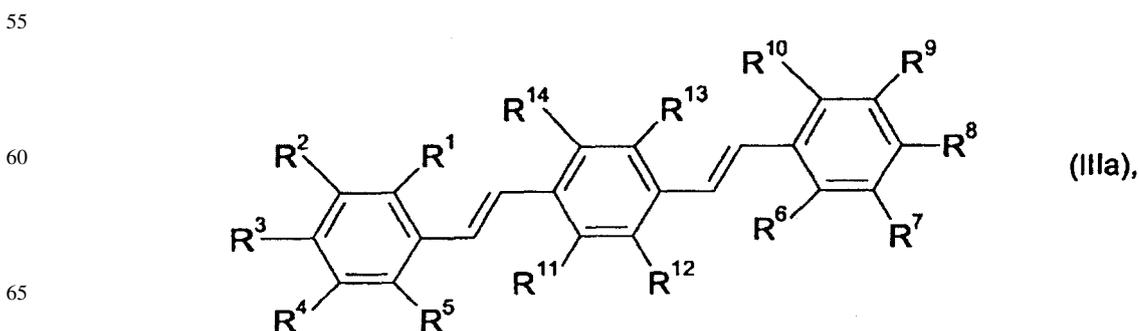


en donde  $R^1$  representa Ph,  $R^2$  representa dietilamino, y  $R^3$  representa etilo; y



en donde  $R^1$  y  $R^2$ , cada uno, representa metoxi.

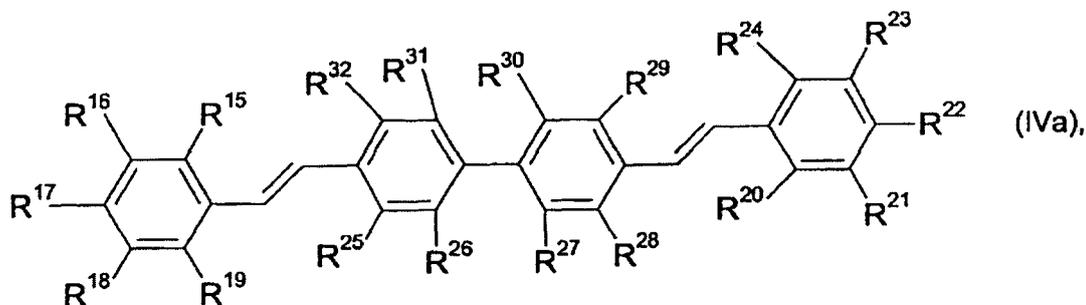
50 De entre estos sensibilizadores, son particularmente preferidos los siguientes compuestos de fórmulas (IIIa) y/o (IVa):



en donde

De R<sup>1</sup> a R<sup>14</sup>, independientemente, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo ciano o un átomo halógeno,

y, al menos uno de R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup>, representa un grupo alcoxi poseyendo más de 1 átomo de carbono;



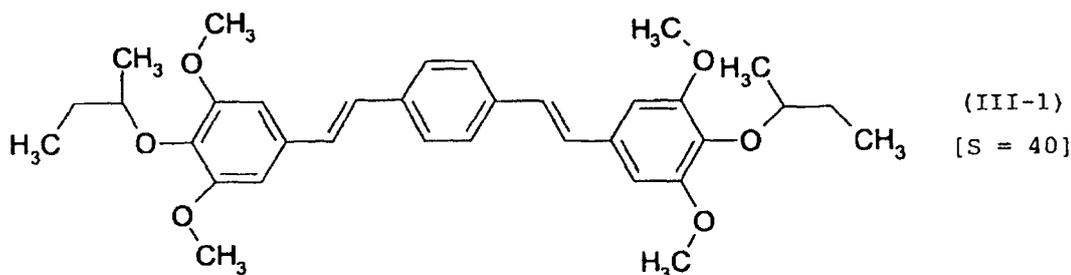
en donde

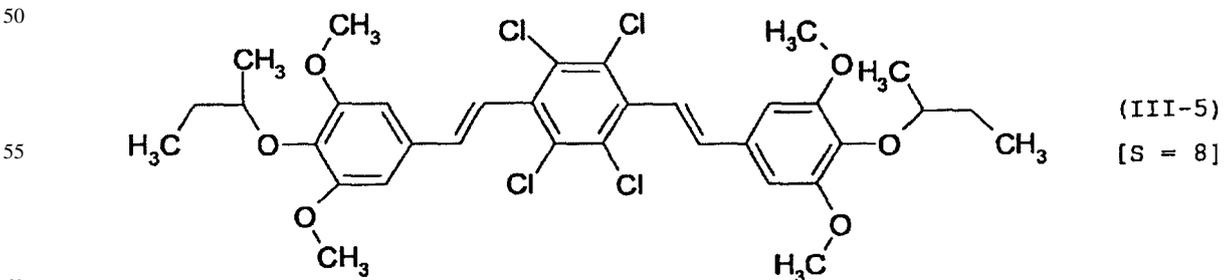
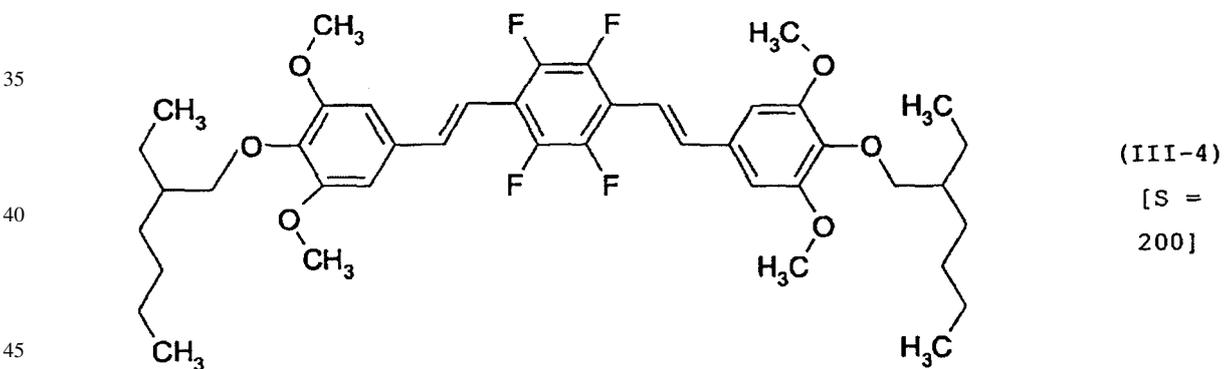
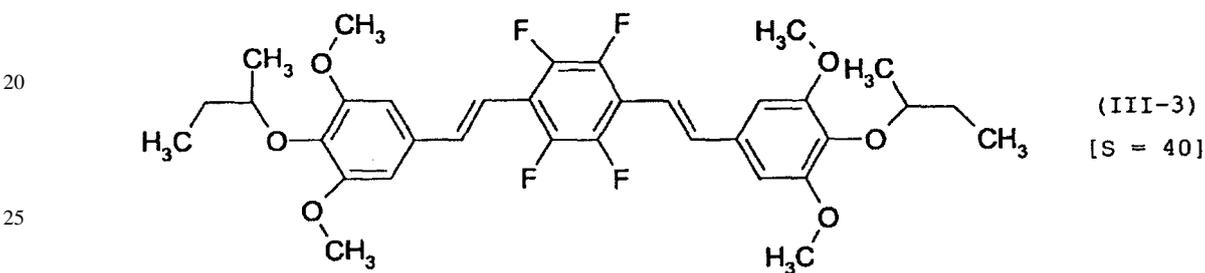
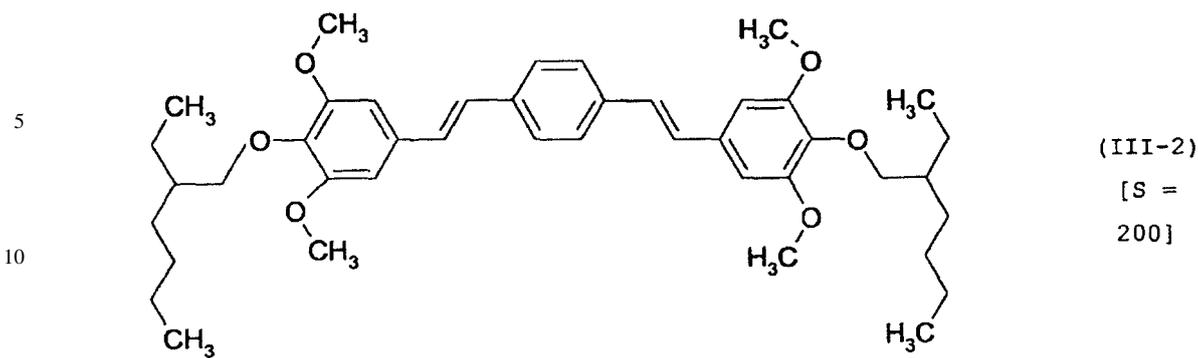
de R<sup>15</sup> a R<sup>32</sup>, independientemente, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo ciano o un átomo halógeno y, al menos uno de R<sup>15</sup> a R<sup>24</sup> representa un grupo alcoxi poseyendo más de 1 átomo de carbono. Los grupos alquilo y alcoxi de la presente invención pueden ser opcionalmente sustituidos y su sustituyente puede ser seleccionado con el fin de ajustar la solubilidad del sensibilizador y puede ser, por ejemplo, halógeno, éster, éter, tioéter o hidroxilo. Los grupos alquilo o alcoxi pueden ser de cadena recta o cíclicos, pero es preferida una cadena ramificada para los sensibilizadores de las fórmulas (IIIa) y (IVa).

Son conseguidas ventajas particulares con los sensibilizadores de la fórmula (IIIa), en donde R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup>, independientemente, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de fluorina o un átomo de clorina, en particular siendo R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>10</sup> un átomo de hidrógeno; de R<sup>2</sup> a R<sup>4</sup>, de R<sup>7</sup> a R<sup>9</sup>, independientemente, son grupos alcoxi; y al menos dos de los grupos alcoxi son ramificados y poseen de 3 a 15 átomos de carbono. Son especialmente preferidos para la presente invención los sensibilizadores de la fórmula (IIIa), conforme es revelada más arriba, en donde R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>9</sup>, independientemente, representan un grupo metoxi y R<sup>3</sup> y R<sup>8</sup>, independientemente, son grupos alcoxi ramificados poseyendo de 3 a 15 átomos de carbono.

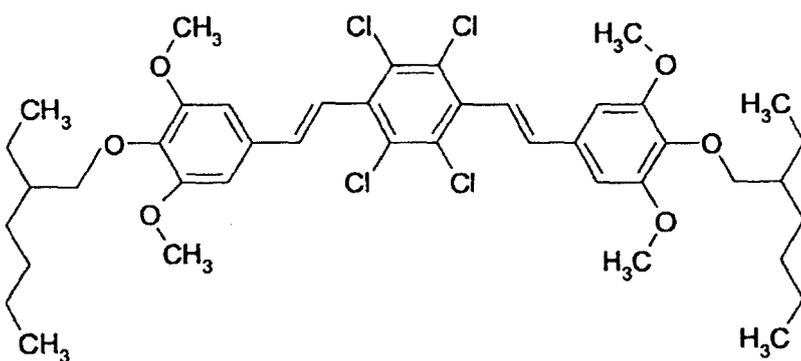
Son conseguidas también ventajas particulares con los sensibilizadores de la fórmula (IVa), en donde R<sup>15</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>24</sup>, de R<sup>25</sup> a R<sup>32</sup>, independientemente, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de fluorina o un átomo de clorina, en particular siendo R<sup>15</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> y R<sup>24</sup> un átomo de hidrógeno; de R<sup>16</sup> a R<sup>18</sup>, de R<sup>21</sup> a R<sup>23</sup>, independientemente, son grupos alcoxi; y al menos dos de los grupos alcoxi son ramificados y poseen de 3 a 15 átomos de carbono. Son especialmente preferidos para la presente invención los sensibilizadores de la fórmula (IVa), conforme es revelada más arriba, en donde R<sup>16</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>21</sup> y R<sup>23</sup>, independientemente, representan un grupo metoxi y R<sup>17</sup> y R<sup>22</sup>, independientemente, son grupos alcoxi ramificados poseyendo de 3 a 15 átomos de carbono.

Las siguientes estructuras son ejemplos de los sensibilizadores preferidos de la presente invención y su solubilidad S es dada entre corchetes como g de sensibilizador/kg de metil etil cetona, medido a 20°C.

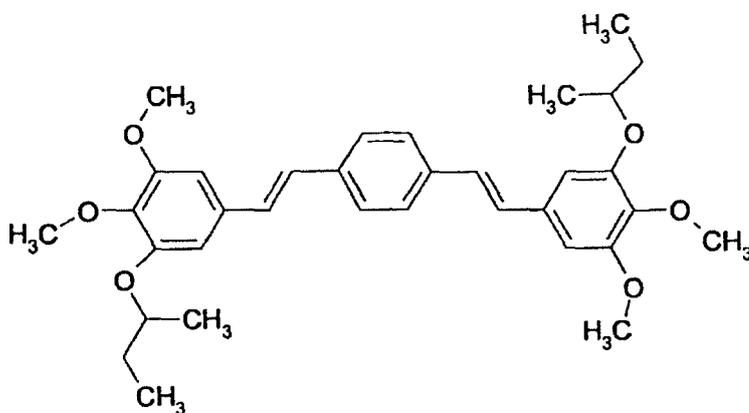




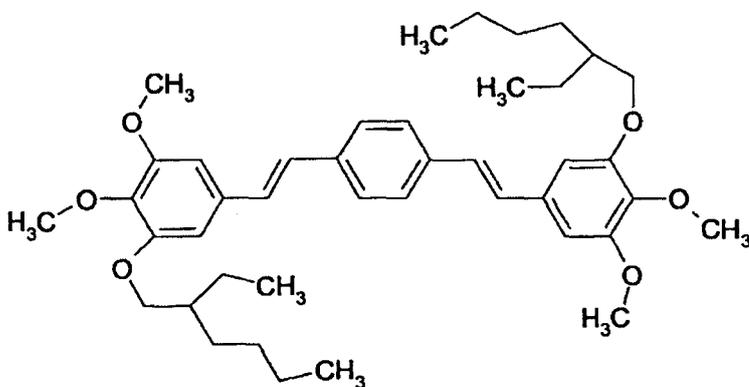
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65



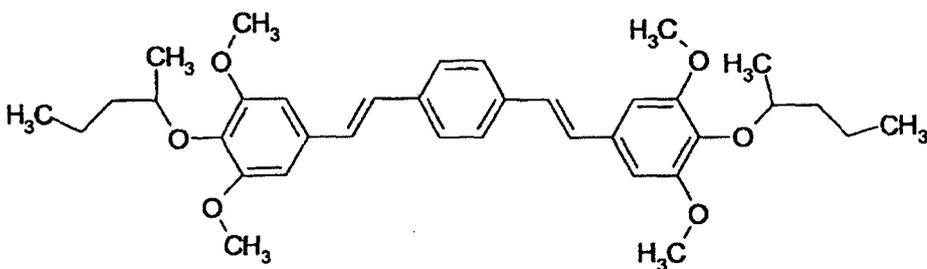
(III-6)  
[S = 60]



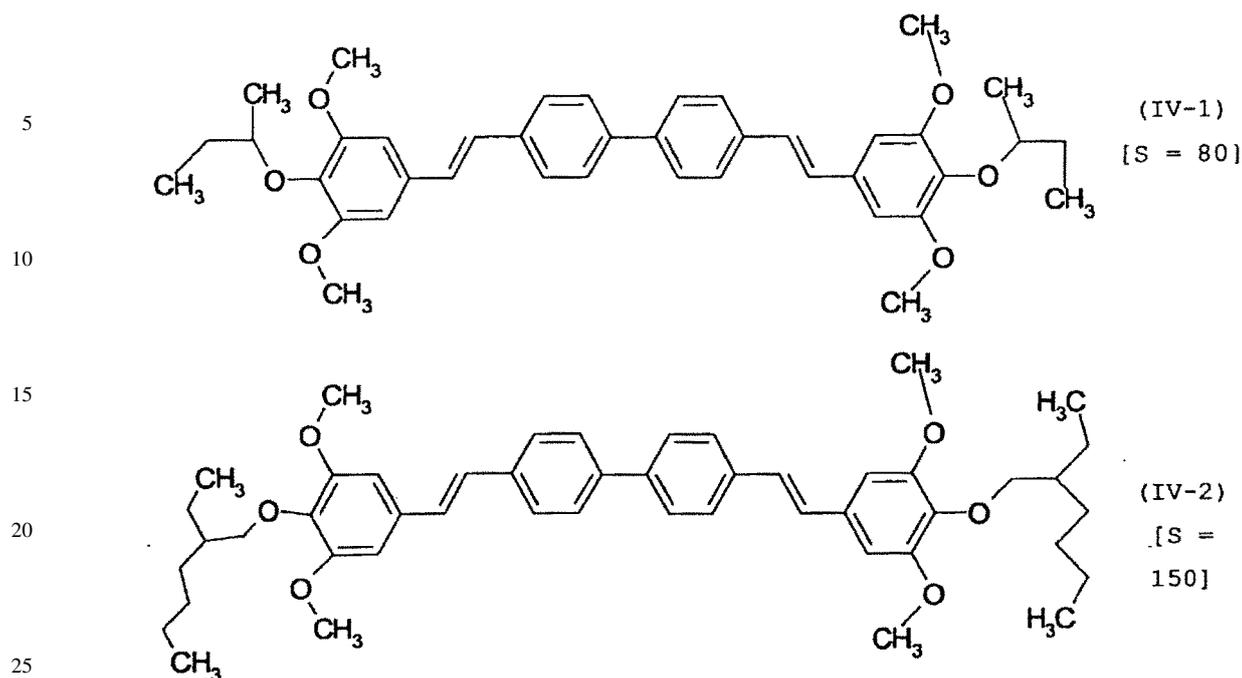
(III-7)



(III-8)

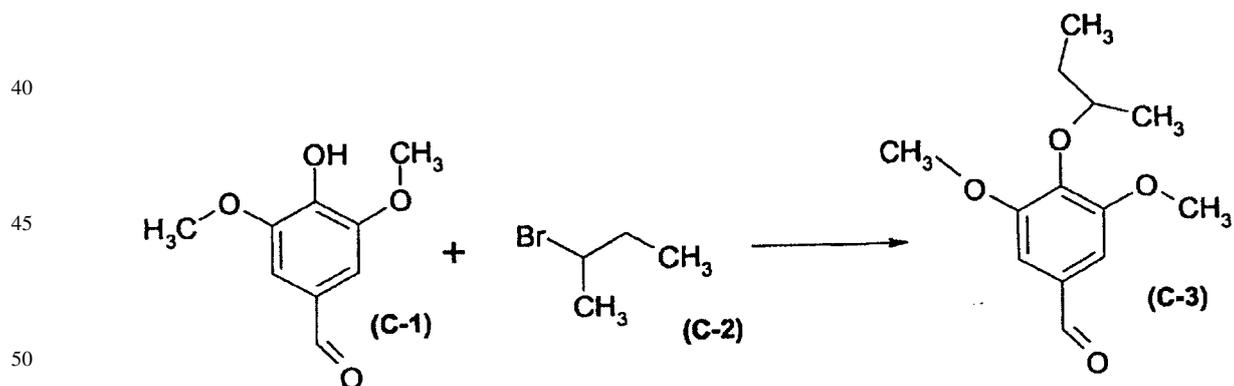


(III-9)  
[S = 60]



30 La mayor parte de los sensibilizadores útiles para la presente invención pueden ser sintetizados por medio de métodos conocidos, y la síntesis de los sensibilizadores altamente preferidos de las fórmulas (IIIa) y (IVa) puede ser llevada a cabo de forma análoga a la síntesis del sensibilizador (III-1), conforme es revelado a continuación.

35 *Síntesis del intermediario (C-3)*

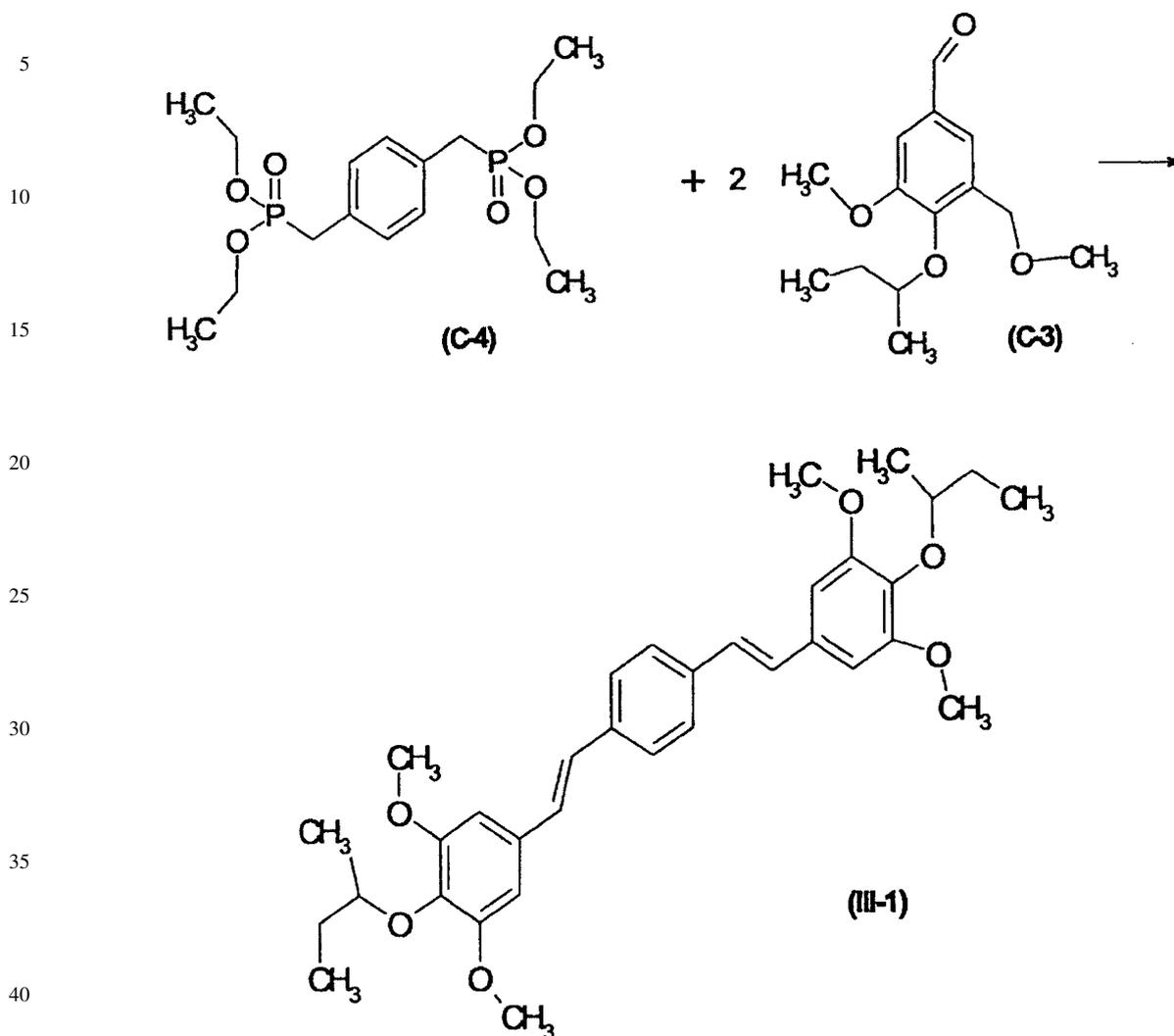


55 A una mezcla de 8,365 kg (45,0 mol) de siringaldehído (C-1) y 1,494 kg (9,0 mol) de yoduro de potasio, son añadidos 20,25 L de sulfolano a temperatura ambiente. Después de calentar esta mezcla hasta alcanzar los 30°C, bajo condiciones de nitrógeno, son añadidos 3,12 kg (47,25 mol) de KOH en agua y 2,80 kg (20,25 mol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Después de calentar la mezcla de reacción hasta los 75°C, son añadidos 12,78 kg (90,0 mol) de 2-bromo butano (C-2) a lo largo de un período de 30 minutos. El calentamiento hasta los 75°C continúa durante 24 horas, seguido de enfriamiento hasta los 25°C. A continuación, son añadidos 25 L de agua y el producto de reacción es extraído con 18 L de metil t-butil éter (MTBE). La fase orgánica es consecutivamente a) lavada dos veces con 6,0 L de una solución en agua al 7,5% en peso de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, respectivamente, b) lavada dos veces con 13,5 L de agua pura, respectivamente, y finalmente, c) lavada dos veces con 4,5 kg de una solución en agua al 20% en peso de NaCl, respectivamente. El solvente (MTBE) es retirado por medio de destilado bajo condiciones de presión reducida de 50 mBar, a 75°C y, de este modo, son obtenidos 7,845 kg (rendimiento teórico del 75%) del intermediario crudo (C-3) como un aceite amarillo, que es utilizado en la síntesis de (III-1) sin purificación adicional.

60

65

## Síntesis del sensibilizador (III-1)



45 A una mezcla de 9,63 kg (25,46 mol) de p-xilileno-bis-fosfonato (C-4) y 12,13 kg (50,92 mol) del intermediario  
 crudo (C-3) en 20 L de THF, le son añadidos 4,70 kg (71,3 mol) de KOH a temperatura ambiente. Después de calentar  
 la mezcla de reacción agitada a reflujo durante 3,5 horas, el producto de reacción es precipitado por medio de la adición  
 de una mezcla de 25,2 kg de metanol y 9,9 kg de agua, seguido de un enfriamiento posterior hasta alcanzar los 20°C.  
 El producto cristalino (III-1) es filtrado, lavado con varias partes de metanol/agua sobre el filtro y secado a 50°C. El  
 50 rendimiento es de 9,05 kg (rendimiento teórico del 67%) de (III-1) presentando un punto de fusión de 154°C.

Se sabe de una síntesis adecuada para el p-xilileno-bis-fosfonato (C-4) en la literatura existente, *e.g.*, en B.P.  
 Lugovkin y B.A. Arbutov, Doklady Akademii Nauk SSSR (1948), 59, páginas 1301 a 1304.

55 La composición fotopolimerizable conforme a la presente invención comprende, preferiblemente, un compuesto  
 de hexaarilbisimidazol (HABI; dímero de triaril-imidazol) como un iniciador de la fotopolimerización (fotoiniciador).

Es descrito un procedimiento para la preparación de los hexaarilbisimidazoles en la DE 1470 154, y su utilización  
 en composiciones fotopolimerizables es documentada en las EP 24 629, EP 107 792, US 4 410 621, EP 215 453 y DE  
 60 3 211 312. Los derivados preferidos son, *e.g.*, el 2,4,5,2',4',5'-hexaarilbisimidazol, el 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-  
 tetrafenilbisimidazol, el 2,2'-bis(2-bromofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, el 2,2'-bis(2,4-diclorofenil)-4,5,4',5'-  
 tetrafenilbisimidazol, el 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetrakis(3-metoxifenil)bisimidazol, el 2,2'-bis(2-clorofenil)-  
 4,5,4',5'-tetrakis(3,4,5-trimetoxifenil)-bisimidazol, el 2,5,2',5'-tetrakis(2-clorofenil)-4,4'-bis(3,4-dimetoxifenil)bis-  
 midazol, el 2,2'-bis(2,6-diclorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, el 2,2'-bis(2-nitrofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbis-  
 midazol, el 2,2'-di-*o*-tolil-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, el 2,2'-bis(2-etoxifenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol y el  
 65 2,2'-bis(2,6-difluorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol. La cantidad de fotoiniciador HABI usualmente varía desde  
 un 0,01 a un 30% en peso, preferiblemente desde un 0,5 hasta un 20% en peso, en relación con el peso total de los  
 componentes no volátiles de la composición fotopolimerizable.

## ES 2 333 442 T3

Los mejores resultados -en particular la sensibilidad más alta- pueden ser conseguidos por medio de la combinación de un abrillantador óptico, como sensibilizador, y un hexaarilbisimidazol, como el fotoiniciador, siendo particularmente preferidos los sensibilizadores de las fórmulas (III) y (IV).

5 Los compuestos de hexaarilbisimidazol pueden ser utilizados como fotoiniciadores bien solos o en combinación con otros fotoiniciadores. Los iniciadores de fotopolimerización conocidos pueden ser usados en la composición de la presente invención en combinación con los compuestos de hexaarilbisimidazol. Los tipos adecuados incluyen las cetonas aromáticas, las sales de onio aromáticas, los peróxidos orgánicos, los compuestos tío, los compuestos de éster de cetooxima, los compuestos de borato, los compuestos de azinio, los compuestos de metaloceno, los compuestos de éster activo y los compuestos que poseen un enlace de carbono-halógeno. Pueden ser encontrados muchos ejemplos específicos de tales fotoiniciadores en la EP-A 1091247.

10 Preferiblemente, los compuestos de hexaarilbisimidazol son usados solos o en combinación con cetonas aromáticas, sales de onio aromáticas, peróxidos orgánicos, compuestos tío, compuestos de éster de cetooxima, compuestos de borato, compuestos de azinio, compuestos de éster activo o compuestos que poseen un enlace de carbono-halógeno.

15 En una realización preferida de la presente invención, los compuestos de hexaarilbisimidazol representan más del 50% en mol, preferiblemente, al menos, el 80% en mol y, es particularmente preferido que sea, al menos, el 90% en mol de todos los fotoiniciadores utilizados en la composición fotopolimerizable de la presente invención.

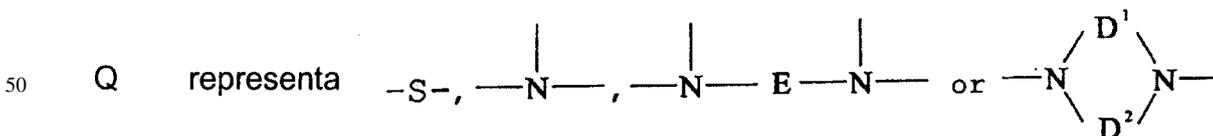
20 El compuesto polimerizable puede ser seleccionado de entre una amplia serie de compuestos fotooxidables. Los compuestos adecuados contienen grupos amino primarios, secundarios y, en particular, terciarios. Son especialmente preferidos los compuestos radicalmente polimerizables conteniendo, al menos, un grupo uretano y/o urea, y/o un grupo amino terciario. Por el término "grupo urea" se entiende, en el contexto de la presente invención, un grupo con la fórmula  $>N-CO-N<$ , en donde las valencias de los átomos de nitrógeno están saturadas por átomos de hidrógeno y radicales de hidrocarburo (con la salvedad de que no más de una valencia en cada uno de los dos átomos de nitrógeno se encuentre saturada por un átomo de hidrógeno). Sin embargo, es posible también que una valencia en un átomo de nitrógeno se encuentre ligada a un grupo carbamoilo ( $-CO-NH-$ ), produciendo una estructura de biuret.

25 Son también adecuados los compuestos conteniendo un grupo fotooxidable amino, urea o tío, el cual puede ser también un constituyente de un anillo heterocíclico. Pueden ser utilizados también compuestos conteniendo grupos enol fotooxidables. Ejemplos específicos de grupos fotooxidables son los grupos trietanolamino, trifenilamino, tíourea, imidazol, oxazol, tiazol, acetilacetono, N-fenilglicina y ácido ascórbico. Compuestos especialmente adecuados son los monómeros conteniendo grupos fotooxidables correspondiendo a la fórmula siguiente (PC-I):



40 en donde

45 R representa un grupo alquilo poseyendo de 2 a 8 átomos de carbono (grupo alquilo ( $C_2-C_8$ )), un grupo hidroalquilo ( $C_2-C_8$ ) o un grupo arilo ( $C_6-C_{14}$ ),



55 en donde

60 E representa un grupo hidrocarburo saturado divalente de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo iso- o heterocíclico saturado divalente, de 5 a 7 miembros, el cual puede contener hasta 2 átomos de nitrógeno, oxígeno y/o azufre en el anillo, un grupo isocíclico mono o bicíclico aromático divalente, de 6 a 12 átomos de carbono, o un grupo heterocíclico aromático divalente, de 5 o 6 miembros;

65 D<sup>1</sup> y D<sup>2</sup> representan, independientemente, un grupo hidrocarburo saturado de 1 a 5 átomos de carbono,

R<sup>1</sup> Y R<sup>2</sup>, independientemente, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alcoalquilo,

## ES 2 333 442 T3

- R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o etilo,
- X<sup>1</sup> representa un grupo hidrocarburo saturado de cadena recta o ramificada de 1 a 12 átomos de carbono,
- 5 X<sup>2</sup> representa un grupo hidrocarburo de valencia (c+1), en el cual hasta 5 grupos metileno pueden haber sido reemplazados por átomos de oxígeno,
- a es un número entero de 0 a 4,
- 10 b es 0 ó 1,
- c es un número entero de 1 a 3,
- m es un número entero de 2 a 4 y
- 15 n es un número entero de 1 a m.

Compuestos de esta naturaleza y procesos para su preparación son descritos en la EP 287 818. Si un compuesto de fórmula general (PC-I) contiene varios radicales R o varios radicales conforme a la estructura indicada entre corchetes, *i.e.*, si (n-m) > 1 y n > 1, estos radicales pueden ser idénticos o diferentes entre sí. Son particularmente preferidos los compuestos conforme a la fórmula (PC-I), en donde n = m. En este caso, todos los radicales contienen grupos polimerizables. Preferiblemente, el índice a es 1; si se encuentran varios radicales presentes, a no puede ser 0 en más de un radical. Si R es un grupo alquilo o hidroxialquilo, R contiene por lo general de 2 a 6 átomos de carbono, particularmente de 2 a 4. Los radicales arilo R son, en general, mononucleares o binucleares, sin embargo, preferiblemente son mononucleares y pueden ser sustituidos por grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>). Si R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son grupos alquilo o alcoxi, contienen preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono. R<sup>3</sup> es, preferiblemente, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. X<sup>1</sup> es, preferiblemente, un radical alifático y/o cicloalifático de cadena recta o ramificada, de preferiblemente 4 a 10 átomos de carbono. En una realización preferida, X<sup>2</sup> contiene de 2 a 15 átomos de carbono y es, en particular, un radical alifático y/o cicloalifático de cadena recta o ramificada, saturado, conteniendo esta cantidad de átomos de carbono. Hasta 5 grupos metileno en estos radicales pueden haber sido sustituidos por átomos de oxígeno; en el caso de que X<sup>2</sup> se encuentre compuesto de cadenas de carbono puro, el radical posee, por lo general, de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. X<sup>2</sup> puede ser también un grupo cicloalifático de 5 a 10 átomos de carbono, en particular un grupo ciclohexano diol. El anillo heterocíclico saturado formado por D<sup>1</sup>, D<sup>2</sup> y ambos átomos de nitrógeno posee, por lo general, de 5 a 10 miembros de anillo, en particular 6 miembros de anillo. En el último caso, el anillo heterocíclico es, preferiblemente, una piperazina y el radical derivado de la misma un radical piperazina-1,4-diol. En una realización preferida, el radical E es un grupo alcano diol, el cual contiene por lo general alrededor de 2 a 6 átomos de carbono. Preferiblemente, el grupo isocíclico saturado divalente de 5 a 7 miembros es un grupo ciclohexano diol, en particular un grupo ciclohexano-1,4-diol. El grupo E aromático isocíclico divalente es, preferiblemente, un grupo orto-, meta- ó parafenileno. El grupo E heterocíclico aromático divalente de 5 ó 6 miembros, finalmente, contiene preferiblemente átomos de nitrógeno y/o azufre en el anillo heterocíclico. c es, preferiblemente, 1, *i.e.*, cada radical dentro del corchete contiene, por lo general, únicamente un grupo polimerizable, en particular únicamente un grupo (met)acrililo.

Los compuestos de fórmula (PC-I), donde b = 1, que, en consecuencia, contienen dos grupos uretano en cada uno de los radicales indicado en los corchetes, pueden ser producidos de una manera conocida, por medio de la conversión de ésteres acrílicos o ésteres alcacrílicos que contienen grupos hidroxilo libres con cantidades equimolares de diisocianatos. Los grupos en exceso de isocianato son hechos reaccionar seguidamente, por ejemplo, con tris(hidroxialquil)aminas, N,N'-bis(hidroxialquil)piperazinas ó N,N,N',N'-tetrakis(hidroxialquil)alquilenodiaminas, en cada uno de los cuales los grupos individuales hidroxialquilo pueden haber sido reemplazados por grupos alquilo o arilo R. Si a = 0, el resultado es una agrupación de urea. Ejemplos de materiales de inicio de hidroxialquilamina son la dietanolamina, la trietanolamina, la tris(2-hidroxipropil)amina, la tris(2-hidroxibutil)amina y las alquil-bis-hidroxialquilaminas. Ejemplos de diisocianatos adecuados son el hexametileno diisocianato, el 2,2,4-trimetilhexametileno diisocianato, el 1,4-ciclohexileno diisocianato (= 1,4-diisocianatociclohexano) y el 1,1,3-trimetil-3-isocianatometil-5-isocianatociclohexano. Los ésteres conteniendo hidroxilo utilizados son, preferiblemente, el hidroxietil (met)acrilato, el hidroxipropil (met)acrilato y el hidroxiiisopropil (met)acrilato.

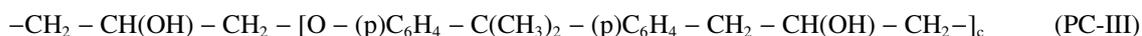
Los compuestos polimerizables de fórmula (PC-I), en donde b = 0, son preparados convirtiendo los compuestos hidroxialquilamino antes mencionados con ésteres acrílicos o alcacrílicos conteniendo isocianato. Un éster conteniendo isocianato preferido es el isocianato-etil (met)acrilato.

Otros compuestos polimerizables comprendiendo grupos fotooxidables para los propósitos de la invención, son compuestos conforme a la siguiente fórmula (PC-II):



## ES 2 333 442 T3

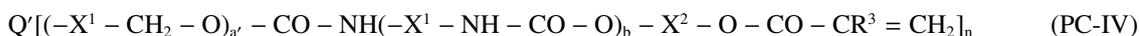
en donde a' y b', independientemente, representan números enteros de 1 a 4, y Q, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, n y m tienen el mismo significado que el indicado con anterioridad, y Q puede ser también un grupo de fórmula >N-E'-N<, en donde el radical E' corresponde a la siguiente fórmula (PC-III):



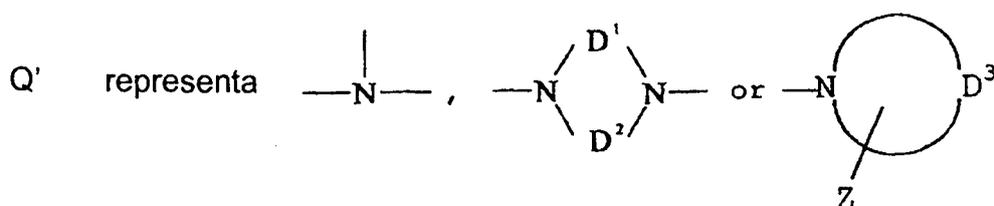
en donde c tiene el mismo significado que en la fórmula (I) y (p)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> representa para-fenileno.

Los compuestos de fórmula (PC-II) pueden ser preparados de forma análoga a los de fórmula (PC-I), a excepción de que los productos de conversión de los hidroxialquil acrilatos o alcacrilatos y diisocianatos son reemplazados por los correspondientes glicida ésteres acrílicos y alcacrílicos. Los compuestos de fórmula (PC-III) y los procesos para su preparación son revelados en la EP 316 706.

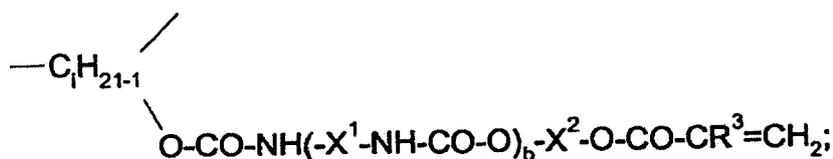
Otros compuestos polimerizables útiles conteniendo grupos fotooxidables son los ésteres acrílicos y alcacrílicos de la siguiente fórmula (PC-IV):



en donde



en donde D<sup>1</sup> y D<sup>2</sup>, independientemente, representan un grupo hidrocarburo saturado de 1 a 5 átomos de carbono, y D<sup>3</sup> representa un grupo hidrocarburo saturado de 4 a 8 átomos de carbono, el cual, junto con el átomo de nitrógeno, forma un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros; X<sup>1</sup> representa -C<sub>i</sub>H<sub>2i-1</sub> ó



Z representa un átomo de hidrógeno o un radical con la siguiente fórmula:



i, k representan, independientemente, números enteros de 1 a 12;

n' representa un número entero de 1 a 3; y

a es 0 ó 1; siempre que a sea 0 en, al menos, uno de los radicales ligados a Q;

X<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, a y b tienen el mismo significado que el dado en la fórmula anterior (PC-I); y

X<sup>2</sup> representa un grupo hidrocarburo divalente, en el que hasta 5 grupos metileno pueden ser reemplazados por átomos de oxígeno.

En la fórmula (PC-IV) el índice a es preferiblemente 0 ó 1, e i representa, preferiblemente, un número entre 2 y 10. Los radicales Q preferidos son el piperazina-1,4-diol (D<sup>1</sup> = D<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>-CR<sub>2</sub>), el piperidina-1-ol (D<sup>3</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, Z = H) y el 2-(2-hidroxietil)-piperidina-1-ol (D<sup>3</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, Z = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH).

## ES 2 333 442 T3

De los compuestos de fórmula (PC-IV), son preferidos los que, aparte de un grupo urea, contienen al menos un grupo uretano. Aquí, de nuevo, por el término "grupo urea" se debe entender el grupo de fórmula  $>N-CO-N<$  ya anteriormente mencionado. Los compuestos de fórmula (PC-IV) y los procesos para su preparación son revelados en la EP 355 387.

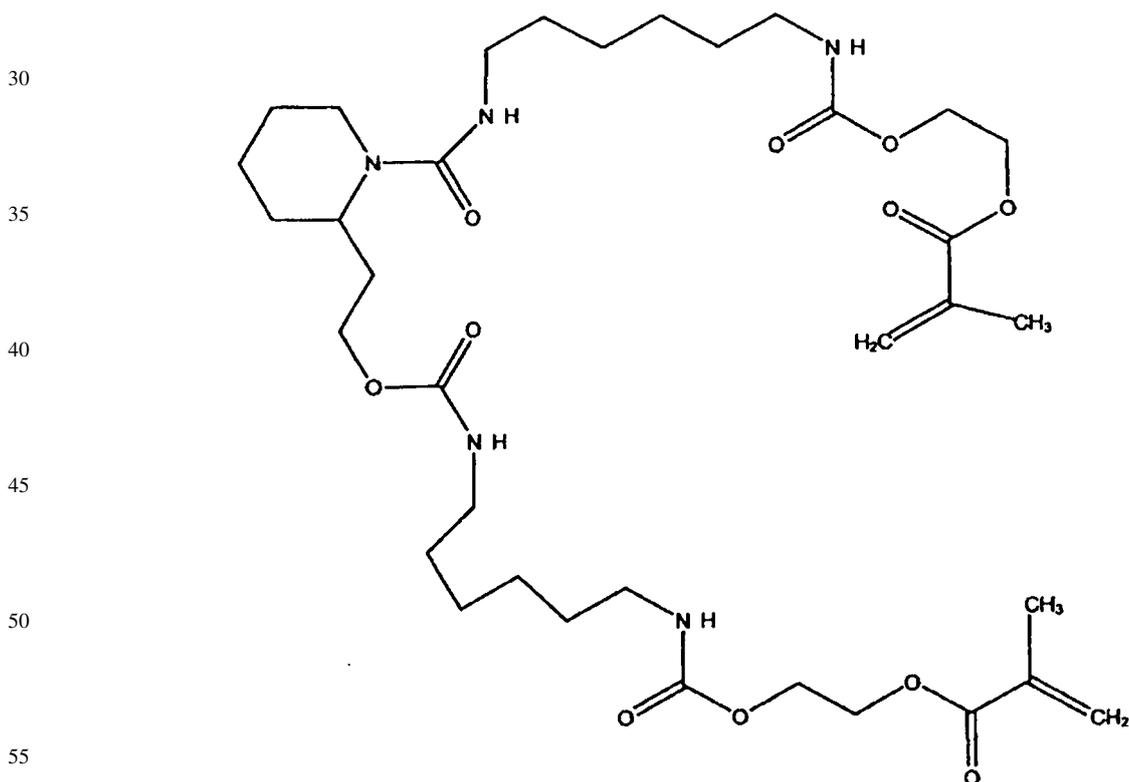
5 También son compuestos polimerizables adecuados los productos de reacción de los mono- o diisocianatos con alcoholes multifuncionales, en los que los grupos hidroxilo están parcial o completamente esterificados con ácido (met)acrílico. Los compuestos preferidos son materiales que son sintetizados por medio de la reacción de hidroxialquil-(met)acrilatos con diisocianatos. Tales compuestos son conocidos básicamente y, de hecho, descritos en la DE 28 22 190 y en la DE 20 64 079.

15 La cantidad de compuesto polimerizable comprendiendo grupos fotooxidables varía, por lo general, de un 5 a un 75% en peso, preferiblemente de un 10 a un 65% en peso, en relación con el peso total de los compuestos no volátiles de la composición fotopolimerizable.

Adicionalmente, la composición puede contener compuestos polifuncionales (met)acrilato o alquil(met)acrilato como agentes reticulantes. Tales compuestos contienen más de 2, preferiblemente entre 3 y 6 grupos (met)acrilato y/o alquil(met)acrilato, e incluyen en particular (met)acrilatos de alcoholes alifáticos o alicíclicos trivalentes o polivalentes saturados, tales como el trimetilol etano, el trimetilol propano, el pentaeritritol o el dipentaeritritol.

20 La cantidad total de compuestos polimerizables varía, por lo general, desde alrededor de un 10 a un 90% en peso, preferiblemente desde alrededor de un 20 a un 80% en peso, en relación con el peso total de los componentes no volátiles de la composición fotopolimerizable de la presente invención.

25 El siguiente ejemplo específico es un compuesto polimerizable preferido:



60 Con el fin de conseguir una alta sensibilidad, es ventajoso el añadir un agente de transferencia de cadena radical, conforme es descrito en la EP 107 792, a la composición fotopolimerizable de la presente invención. Los agentes de transferencia de cadena preferidos son los compuestos conteniendo azufre, especialmente los tioles como, *e.g.*, el 2-mercaptobenzotiazol, el 2-mercaptobenzoxazol o el 2-mercapto-benzimidazol. La cantidad de agente de transferencia de cadena varía, por lo general, desde un 0,01 a un 10% en peso, preferiblemente desde un 0,1 hasta un 2% en peso, en relación con el peso total de los componentes no volátiles de la composición fotopolimerizable.

65 Opcionalmente, pueden ser añadidos pigmentos, *e.g.*, pigmentos de ftalocianina predispersados, a la composición de la presente invención, con el fin de tinter la composición y las capas producidas con la misma. Su cantidad varía, por lo general, desde alrededor de un 1 a un 20% en peso, preferiblemente desde un 2 a un 15% en peso, y es

particularmente preferido que sea desde alrededor de un 2 hasta un 10% en peso, en relación con el peso total de los componentes no volátiles de la composición. Pigmentos de ftalocianina predispersados particularmente adecuados son revelados en la DE 199 15 717 y en la DE 199 33 139. Se da preferencia a los pigmentos de ftalocianina libres de metales.

Con el fin de ajustar la composición fotopolimerizable conforme a la presente invención a las necesidades específicas, pueden ser añadidos inhibidores o estabilizadores térmicos para evitar la polimerización térmica. Además, pueden encontrarse presentes donantes de hidrógeno, tintes, pigmentos tenidos o sin teñir, formadores de color, indicadores y plastificantes adicionales. Estos aditivos son seleccionados convenientemente de tal forma que absorban tan poco como sea posible en el rango actínico de la radiación aplicada en el sentido de la imagen.

La composición fotopolimerizable conforme a la presente invención es aplicada al soporte por medio de procesos que son conocidos *per se* por el profesional en este campo. Por lo general, los componentes de la composición fotopolimerizable son disueltos o dispersados en un solvente orgánico o mezcla de solvente, la solución o dispersión es aplicada al soporte deseado por medio de vertido, rociado, inmersión, aplicación con rodillo o de una forma similar, y los solventes son retirados durante el secado subsiguiente.

Los soportes conocidos pueden ser utilizados para la placa de impresión fotopolimérica de la presente invención, como, *e.g.*, hojas, cintas o placas confeccionadas de metal o plásticos y, en el caso de la serigrafía, también la gasa perlón. Los metales preferidos son el aluminio, las aleaciones de aluminio, el acero y el zinc, siendo especialmente preferidos el aluminio y las aleaciones de aluminio. Los plásticos preferidos son el poliéster y los acetatos de celulosa, siendo particularmente preferido el polietileno tereftalato (PET).

En la mayoría de los casos se prefiere tratar la superficie del soporte de forma mecánica y/o química y/o electroquímica, con el fin de ajustar óptimamente la adherencia entre el soporte y el revestimiento fotosensible, y/o para reducir la reflexión de la radiación expuesta en el sentido de la imagen sobre la superficie del soporte (antihalo).

El soporte más preferido a ser utilizado para la presente invención está confeccionado con aluminio o con una aleación de aluminio, su superficie es convertida electroquímicamente en más rugosa, a continuación es anodizada y, opcionalmente, es tratada con un agente hidrofílicante como, *e.g.*, el ácido polivinilfosfónico.

En una realización preferida de la presente invención, es colocada una capa protectora (sobrerrevestimiento protector) sobre el revestimiento fotosensible. Preferiblemente, la capa protectora presenta un peso en seco de revestimiento inferior a 3,0 g/m<sup>2</sup>, en particular es inferior a 2,5 g/m<sup>2</sup>, y es particularmente preferido que varíe desde más de 0,25 g/m<sup>2</sup> hasta menos de 2,5 g/m<sup>2</sup>.

El sobrerrevestimiento protector comprende, preferiblemente, al menos, un tipo de alcohol polivinílico, en particular un alcohol polivinílico en donde el grado medio de saponificación sea inferior a un 93% en mol.

El grado de saponificación está relacionado con la producción de los alcoholes polivinílicos. Como el monómero del alcohol polivinílico -el alcohol vínllico- es inexistente, sólo se encuentran disponibles métodos indirectos para la producción del alcohol polivinílico. El proceso de fabricación más importante para el alcohol polivinílico es la polimerización de los ésteres ó éteres de vinilo, con la subsiguiente saponificación o transesterificación. El material de inicio preferido para el alcohol polivinílico de la presente invención es un alcohol vínllico esterificado por un ácido monocarboxílico y, en particular, el acetato de vinilo, pero pueden ser utilizados también derivados del acetato de vinilo, los ésteres de vinilo de ácidos dicarboxílicos, los éteres de vinilo y similares. El grado de saponificación, conforme es definido para la presente invención, es el grado molar de hidrólisis, sin tener en cuenta el proceso utilizado para la hidrólisis. El alcohol polivinílico puro posee, *e.g.*, un grado de saponificación del 100% en mol, pero los productos comerciales presentan a menudo un grado de saponificación de un 98% en mol. Los alcoholes polivinílicos, conforme son usados para la presente invención, contienen principalmente unidades 1,3-diol, pero pueden contener también pequeñas cantidades de unidades 1,2-diol. En los alcoholes polivinílicos parcialmente saponificados, el grupo éster o éter puede ser distribuido estadísticamente o en forma de bloque. Los alcoholes polivinílicos parcialmente saponificados preferidos de la presente invención presentan una viscosidad de una solución acuosa al 4%, a 20°C, de 4 a 60 mPa·s, preferiblemente de 4 a 20 mPa·s y, en particular, de 4 a 10 mPa·s.

Los alcoholes polivinílicos preferidos para la presente invención se encuentran disponibles comercialmente *e.g.* bajo la marca comercial Mowiol. Estos productos se caracterizan por presentar indicados dos números, que significan la viscosidad y el grado de saponificación. Por ejemplo, Mowiol 8-88 o Mowiol 8/88 significa un alcohol polivinílico que es una solución acuosa al 4% a 20°C, con una viscosidad de alrededor de 8 mPa·s y un grado de saponificación de un 88% en mol. Aunque la utilización de un único tipo de alcohol polivinílico es suficiente para conseguir una ventaja, se prefiere usar una mezcla de dos o más compuestos, debido a que esto permite un ajuste más seguro y una mejor optimización de otras propiedades del precursor de placa de impresión. Preferiblemente, son combinados alcoholes polivinílicos que difieren en viscosidad, según es definido más arriba, y/o en grado de saponificación. Son particularmente preferidas las mezclas de alcoholes polivinílicos que difieren en la viscosidad de sus soluciones acuosas al 4%, a 20°C en, al menos, 2 mPa·s, o que difieren en su grado de saponificación en, al menos, un 5% en mol. Las más preferidas son las mezclas que comprenden, al menos, tres tipos de alcoholes polivinílicos, en donde al menos dos de los compuestos difieren en viscosidad, según es definido más arriba, en, al menos, 2 mPa·s y al menos dos de los compuestos difieren en grado de saponificación en, al menos, un 5% en mol.

## ES 2 333 442 T3

Conforme a una realización preferida de la presente invención, el grado medio total de saponificación de todos los alcoholes polivinílicos utilizados en la capa protectora debe ser inferior a un 93% en mol. En una realización especialmente preferida de la presente invención dicho grado medio total de saponificación varía desde un 71% en mol hasta menos de un 93% en mol y, en particular, desde un 80% en mol hasta un 92,9% en mol.

5

Siempre que dicho límite de saponificación global medio de un 93% en mol no sea alcanzado, uno de los alcoholes polivinílicos usados en una mezcla pueden presentar un grado medio de saponificación superior a un 93% en mol e, incluso, hasta un 100% en mol.

10

El grado medio total de saponificación de los alcoholes polivinílicos usados en el sobre revesti miento protector de un precursor de placa de impresión puede ser determinado experimentalmente por medio de  $C^{13}$ -NMR. Con el fin de medir el espectro del  $C^{13}$ -NMR, son disueltos aproximadamente 200 mg del sobre revesti miento protector en 1,0 mL de DMSO, y es tomado el espectro de  $C^{13}$ -NMR de esta solución a 75 MHz, cuyas resonancias pueden ser fácilmente interpretadas y permiten calcular el grado de saponificación. Tales valores son relacionados en los Ejemplos, en la

15 Tabla 3, como valores experimentales. Es obtenida una buena correlación entre dichos valores experimentales y los valores conocidos por la especificación del producto de los alcoholes polivinílicos. Estos últimos valores serán denominados de aquí en adelante valores teóricos del grado medio de saponificación y pueden ser calculados fácilmente cuando son utilizadas mezclas de alcoholes polivinílicos.

20

Los alcoholes polivinílicos son utilizados en la presente invención preferiblemente con un porcentaje en peso de un 50 a un 99,9% (peso %) en relación con el peso total de los compuestos no volátiles del sobre revesti miento protector.

25

Aparte de los alcoholes polivinílicos, pueden ser añadidos a la capa otros polímeros solubles en agua, tales como la polivinil pirrolidona, el óxido de polietileno, la gelatina, la goma arábiga, los polímeros con ligando de oxígeno con grupos amina alifáticos conocidos por la EP 352 630 B1, los copolímeros de metil vinil éter/anhídrido maléico, los ácidos policarboxílicos, los copolímeros de óxido de etileno y alcohol polivinílico, los hidratos de carbono, la hidroxietil celulosa, la celulosa ácida, la celulosa, el ácido poliacrílico y mezclas de estos polímeros.

30

Preferiblemente, la polivinil pirrolidona es usada únicamente en pequeñas cantidades si se compara con el alcohol polivinílico. En una realización preferida de esta invención, la polivinil pirrolidona es utilizada de 0 a 10 partes en peso del alcohol polivinílico usado, siendo particularmente preferido que sea de 0 a 3 partes en peso. Lo más preferido es que no se utilicen compuestos de polivinil pirrolidona.

35

Además del alcohol polivinílico de la presente invención y de los polímeros solubles en agua opcionales más arriba indicados, pueden ser utilizados ingredientes conocidos de capas protectoras.

Ejemplos de ingredientes conocidos, adecuados para la capa protectora de la presente invención, son los agentes humectantes de superficie, los agentes colorantes, los complejantes, las polietileniminas y las biocidas.

40

La capa protectora tiene que ser transparente para la luz actínica. Preferiblemente es homogénea, sustancialmente impermeable al oxígeno, permeable al agua y puede ser lavada preferiblemente con las soluciones convencionales de revelado, utilizadas para formar un relieve en impresión después de la exposición en el sentido de la imagen de la capa fotosensible. Dicha capa fotosensible es retirada en el sentido de la imagen, mientras que la capa protectora es retirada del área total del elemento creado. El lavado de la capa protectora puede ser llevado a cabo en una fase por separado,

45 pero puede ser realizado también durante la fase de revelado.

50

El peso en seco del revesti miento del sobre revesti miento protector puede ser medido por medio del siguiente procedimiento. Una placa es expuesta durante 4 horas a la luz del día. Seguidamente, la placa es precalentada entre 104°C y 127°C (temperatura medida por medio de una tira termosensible (Thermax, disponible comercialmente en TMC) en la parte posterior de la placa). La placa es cortada a un tamaño de 100 mm x 100 mm y es pesada en una balanza analítica con un grado de precisión de 0,01 mg (=Peso A). A continuación, el sobre revesti miento protector es lavado con agua (25°C) durante 2 minutos. Después, la placa es aclarada con agua desmineralizada y secada en un horno a 100°C. Después del secado, se permite que la placa se enfríe hasta alcanzar temperatura ambiente, y el peso es determinado utilizando la misma balanza analítica descrita con anterioridad (=Peso B). El peso del revesti miento

55 seco en g/m<sup>2</sup> del sobre revesti miento protector es calculado utilizando la siguiente fórmula:

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

60

La capa protectora puede revestir la capa fotosensible por medio de técnicas conocidas y la solución revestidora contiene, preferiblemente, agua o una mezcla de agua y un solvente orgánico. Con el fin de permitir una mejor humectancia, la solución revestidora contiene, preferiblemente, en relación con el contenido sólido, hasta un 10% en peso y, es particularmente preferido que sea hasta un 5% en peso, de un agente surfactante. Representantes adecuados de agentes surfactantes comprenden los agentes surfactantes aniónicos, catiónicos y no iónicos, como los alquilsulfatos sódicos y los alquilsulfonatos sódicos poseyendo de 12 a 18 átomos de carbono, un ejemplo de los cuales es el dodecilsulfato sódico, la N-cetil betaína y la C-cetil betaína, el alquilaminocarboxilato y el alquilaminocarboxilato, y los polietileno glicoles con un peso medio molar de hasta 400.

65

## ES 2 333 442 T3

Adicionalmente, pueden ser añadidas otras funciones a la capa protectora. Por ejemplo, puede ser posible el mejorar la idoneidad de la luz inactínica sin disminuir la sensibilidad de la capa, por medio de la adición de un agente colorante, *e.g.* un tinte soluble en agua que posea una excelente transmisión de la luz, presentando una longitud de onda de 300 a 450 nm y que absorba la luz que presente una longitud de onda de 500 nm o superior. Este principio puede ser fácilmente variado para las diferentes longitudes de onda, con el fin de ajustar la distribución de sensibilidad espectral efectiva del precursor de placa de impresión conforme se necesite.

La presente invención está también relacionada con un método para preparar una placa de impresión litográfica, comprendiendo las fases de proporcionamiento de un precursor de placa de impresión fotopolimérico conforme es definido anteriormente, exposición de dicho precursor de placa de impresión, y procesado del precursor de placa de impresión en un revelador alcalino acuoso.

En una realización preferida del método de la presente invención, la exposición es realizada con un láser presentando una longitud de onda de emisión en el rango de 300 a 1.200 nm, en particular en el rango de 300 a 600 nm y, particularmente preferido, en el rango de 350 a 450 nm, y la exposición es llevada a cabo, preferiblemente, con una densidad de energía -medida en la superficie de la placa- de  $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  ó inferior.

El procesado del precursor de placa de impresión de la presente invención es llevado a cabo en la forma usual. Después de la exposición en el sentido de la imagen, puede ser realizada una fase de precalentamiento con el fin de mejorar la reticulación de la capa fotosensible pero, preferiblemente, no es llevada a cabo la fase de precalentamiento. A continuación, usualmente sigue la fase de revelado, en donde la capa de sobre revesti miento opcional y la parte no expuesta de la capa fotosensible son eliminadas. La eliminación (lavado) de la capa de sobre revesti miento y el revelado de la capa fotosensible, pueden ser realizados en dos fases por separado en este orden, pero también pueden ser llevados a cabo en una fase simultáneamente. Preferiblemente, la capa de sobre revesti miento es lavada con agua antes de la fase de revelado. El lavado puede ser realizado con agua fría, pero se prefiere utilizar agua caliente para acelerar el proceso. Lo que queda sobre el soporte después de la fase de revelado son las partes expuestas y, por lo tanto, fotopolimerizadas, de la capa fotosensible. La solución de revelado utilizada para el revelado de los precursores de placa de impresión expuestos de la presente invención es, preferiblemente, una solución alcalina acuosa con un pH de, al menos, 11, siendo particularmente preferido un pH de 11,5 a 13,5. La solución de revelado puede contener un pequeño porcentaje -preferiblemente inferior al 5% en peso- de un solvente orgánico miscible en agua. Para ajustar el pH de la solución es utilizado preferiblemente un hidróxido alcalino.

Ejemplos de ingredientes adicionales preferidos de la solución de revelado comprenden, solos o en combinación, a los fosfatos alcalinos, los carbonatos alcalinos, los bicarbonatos alcalinos, un compuesto amino orgánico, los silicatos alcalinos, los agentes tamponadores, los complejantes, los desespumantes, los agentes surfactantes y los tintes, pero los ingredientes adecuados no se encuentran limitados a los ejemplos preferidos, y pueden ser utilizados otros ingredientes.

El método de revelado utilizado no está particularmente limitado y puede ser llevado a cabo por medio de inmersión y agitación de la placa en un revelador, eliminando físicamente las partes sin imagen mientras que son disueltas en un revelador por medio de, *e.g.*, un cepillo, o rociando un revelador sobre la placa con el fin de eliminar las partes sin imagen. El tiempo para el revelado es seleccionado dependiendo del método anterior utilizado, de tal forma que las partes sin imagen pueden ser eliminadas adecuadamente, y es seleccionado opcionalmente en un rango de entre 5 segundos y 10 minutos.

Después del revelado, la placa puede ser sometida a un tratamiento hidrofílico por medio de, *e.g.*, goma arábiga aplicada opcionalmente a la placa de impresión según el caso lo requiera (fase de engomado).

### 50 Ejemplos

#### A. Precursor de placa de impresión sensible a la luz violeta

Fue preparada una composición (pw= partes por peso; wt.%= porcentaje en peso) mezclando los componentes conforme es especificado en la tabla 1. Una composición de este tipo fue dividida por igual en porciones de 24,61 g, y a cada porción le fueron añadidos 1,608 g de una solución al 33,0% en peso en 2-butanona del aglutinante conforme a la tabla 2. Fue revestida con la composición resultante una hoja de aluminio oxidada anódicamente y electroquímicamente convertida en más rugosa, cuya superficie había sido transformada en hidrofílica por medio de tratamiento con una solución acuosa de ácido polivinilfosfónico (peso del óxido  $3 \text{ g}/\text{m}^2$ ) y fue secada durante 1 minuto a  $120^\circ\text{C}$  (horno de circulación). El grosor resultante de la capa fue de  $1,5 \text{ g}/\text{m}^2$ .

ES 2 333 442 T3

TABLA 1

Componente	Partes por peso (g)
Una solución conteniendo 88,2% en peso de un producto de reacción de 1 mol de 2,2,4-trimetil-hexametilenodiisocianato y 2 moles de hidroxietilmetacrilato (viscosidad 3,30 mm <sup>2</sup> /s a 25° C)	14,538
Dispersión de azul heliógeno D 7490® (9,9% en peso, viscosidad 7,0 mm <sup>2</sup> /s a 25° C), marca comercial de 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]benceno (III-1)	0,958
Edaplan LA 411® (1% en Dowanol PM®, marca comercial de Dow Chemical Company)	2,250
MBT (mercaptobenzotiazol)	0,068
2-Butanona	78,538
Propilenoglicol-monometiléter (Dowanol PM®, marca comercial de Dow Chemical Company)	130,358

TABLA 2

Exp.	Tipo de Aglutinante	Peso medio Mw (GPC)	Proporción (met)acrilato: ácido (met)acrílico (1H NMR)	Tg ° C (medido por medio de DSC)
1	Poli(metilmetracrilato-co-ácido metacrílico)	27386	82:18	127,8
2	Poli(metilacrilato-co-ácido acrílico)	15205	87:13	24,0
3	Poli(n-butilmetracrilato-co-ácido acrílico)	50928	81:19	32,1
4	Poli(n-butilmetracrilato-co-ácido metacrílico)	65123	77:23	67,3
5	Poli(bencilacrilato-co-ácido acrílico)	15571	89:11	-7,5
6	Poli(bencilacrilato-co-ácido metacrílico)	18412	86:14	12,9

## ES 2 333 442 T3

Sobre la capa fotosensible, y revistiéndola, se depositó una solución en agua con la composición según es definida en la tabla 3 y fue secada a 110°C durante 2 minutos.

TABLA 3

Componente	Partes por peso (g)
Alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis del 88%, viscosidad de 4 mPa·s en una solución al 4% en peso a 20° C)	17,03
Alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis del 88%, viscosidad de 8 mPa·s en una solución al 4% en peso a 20° C)	7,43
Alcohol polivinílico totalmente hidrolizado (grado de hidrólisis del 98%, viscosidad de 6 mPa·s en una solución al 4% en peso a 20° C)	14,87
CA 24 E	0,26
Metolat FC 355	0,38
Lutensol A8 (90%)	0,032
Agua	960

El sobrerrevestimiento protector así formado tuvo un espesor en seco de 2,0 g/m<sup>2</sup>.

La imagenología fue llevada a cabo con un dispositivo de fijación de placa violeta Polaris (sistema de cama plana) equipado con un láser diodo violeta emitiendo entre 392 y 417 nm. Fueron utilizadas las siguientes condiciones de imagenología:

Velocidad de escaneado: 600 ó 1.000 m/segundo

Potencia variable de plano de imagen: de 0 a 25 mW

Diámetro del punto: 20 μm

Direccionabilidad: 1270 dpi.

Después de formar la imagen, la placa fue procesada en un procesador Agfa VSP85, a una velocidad de 1,2 m/min. Antes del procesado, la placa fue opcionalmente calentada pasándola a través de una sección de precalentado del procesador a 110°C (fase de precalentado), seguidamente el sobrerrevestimiento protector fue lavado y la capa de película fue procesada en un revelador alcalino con base de agua (Agfa PD91) a 28°C. Después de un aclarado con agua y una fase de engomado, la placa de impresión se encontró lista. Fue utilizada una escala de control de exposición de 13 fases con incrementos de densidad de 0,15, con el fin de determinar la sensibilidad de la placa.

Los resultados de las pruebas de exposición son mostrados en la tabla 4 como la suma de la densidad de la cuña de control UGRA medida con un densiómetro Gretag Macbeth D19C (ajuste al cian). Una fase totalmente endurecida = 1,00. Los valores más altos indican una sensibilidad mayor de la placa.

# ES 2 333 442 T3

TABLA 4

Aglutinante	Energía del láser ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	Suma UGRA sin precalentamiento	Suma UGRA con precalentamiento	
1	86	Sin imagen	3,66	Comparación
1	192	0	/	Comparación
2	86	1,57	3,79	Invento
2	192	3,49	/	Invento
3	86	1,12	1,76	Invento
3	192	3,62	/	Invento
4	86	0,87	2,77	Invento
4	192	5,58	/	Invento
5	86	2,01	3,17	Invento
5	192	4,31	/	Invento
6	86	2,18	3,54	Invento
6	192	4,48	/	Invento

Puede verse claramente que los aglutinantes con una Tg por debajo de los 70°C dan lugar a la formación de una buena imagen sin necesidad de una fase de precalentamiento. La imagen es incluso más fuerte cuando es utilizada una energía de láser mayor.

## B. Precursor de placa de impresión sensible a IR (térmico)

Fue preparada una composición (pw= partes por peso; wt.%= porcentaje en peso) mezclando los componentes conforme es especificado en la tabla 5. Una composición de este tipo fue dividida en dos porciones de 78,84 g, y a cada porción le fueron añadidos 8,61 g de una solución al 33,0% en peso en metiletil cetona del aglutinante conforme a la tabla 2. Fue revestida con la composición resultante una hoja de aluminio oxidada anódicamente y electroquímicamente convertida en más rugosa, cuya superficie había sido transformada en hidrofílica por medio de tratamiento con una solución acuosa de ácido polivinilfosfónico (peso del óxido 3 g/m<sup>2</sup>) y fue secada durante 1 minuto a 120°C (horno de circulación). El grosor resultante de la capa fue de 1,5 g/m<sup>2</sup>.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 5

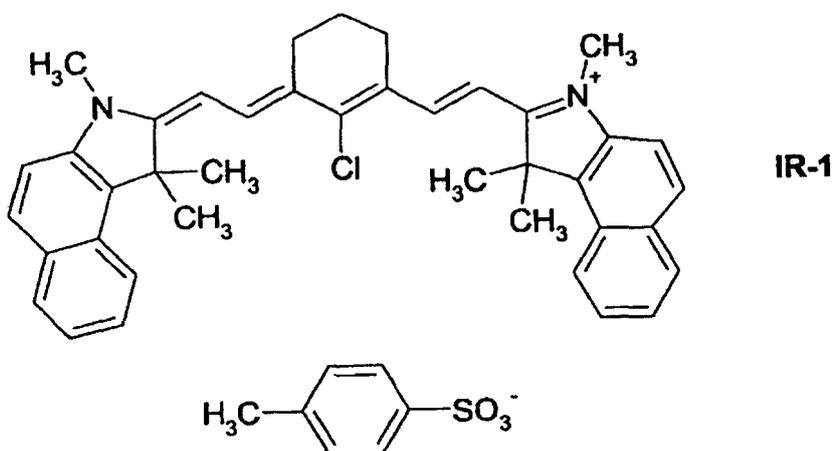
Componente	Partes por peso (g)
Una solución conteniendo 88,2% en peso de un producto de reacción de 1 mol de 2,2,4-trimetil-hexametilenodiisocianato y 2 moles de hidroxietilmetacrilato (viscosidad 3,30 mm <sup>2</sup> /s a 25° C)	7,44
Dispersión de azul heliόgeno D 7490® (9,9% en peso, viscosidad 7,0 mm <sup>2</sup> /s a 25° C), marca comercial de BASF AG	15,35
2-[1,1'-bifenil]-4-il-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina	0,891
Absorbedor de infrarrojo IR-1	0,357
Edaplan LA 411® (10% en Dowanol PM®, marca comercial de Dow Chemical Company)	0,149
2-Butanona	43,50
Propilenoglicol-monometiléter (Dowanol PM®, marca comercial de Dow Chemical Company)	89,99

Sobre la capa fotosensible, y revistiéndola, fue depositada una solución en agua con la composición, según es definida en la tabla 3, y fue secada a 110°C durante 2 minutos.

El sobrerrevestimiento protector así formado tuvo un espesor en seco de 2,0 g/m<sup>2</sup>.

La imagenología fue llevada a cabo con un fijador de placa Creo X36 equipado con un láser diodo IR emitiendo a 830 nm. La energía recibida por la placa fue variada entre 35 y 200 mJ/cm<sup>2</sup> y la sensibilidad de la placa fue definida por la energía con la que fue conseguido un 53% de densidad sólida en un filtro del 50%.

Después de formar la imagen, la placa fue procesada en un procesador Agfa VSP85, a una velocidad de 1,2 m/min. Antes del procesado, la placa fue opcionalmente calentada pasándola a través de una sección de precalentado del procesador a 110°C (fase de precalentado), seguidamente el sobrerrevestimiento protector fue lavado y la capa de película fue procesada en un revelador alcalino con base de agua (Agfa PD91) a 28°C. Después de un aclarado con agua y una fase de engomado, la placa de impresión se encontró lista.



## ES 2 333 442 T3

Los resultados son mostrados en la Tabla 6 y las sensibilidades fueron medidas por la energía a la que fue conseguida una densidad sólida del 53% en un filtro del 50%.

5

TABLA 6

10

Aglutinante	Sensibilidad (mJ/cm <sup>2</sup> ) Sin precalentamiento	Sensibilidad (mJ/cm <sup>2</sup> ) Con precalentamiento	
1	Sin imagen	46	Comparación
2	145	45	Invento

15

Los resultados muestran claramente una mejora en sensibilidad cuando es usado el aglutinante con una Tg baja, en comparación con el aglutinante estándar 1.

20

25

30

35

40

45

50

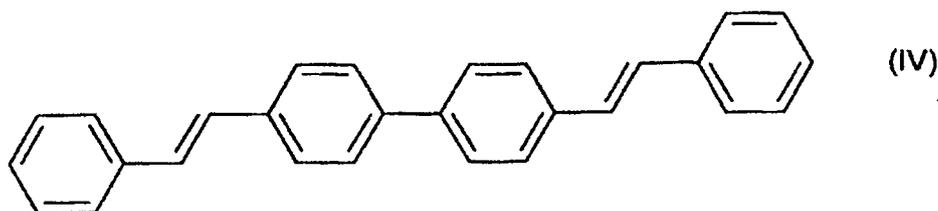
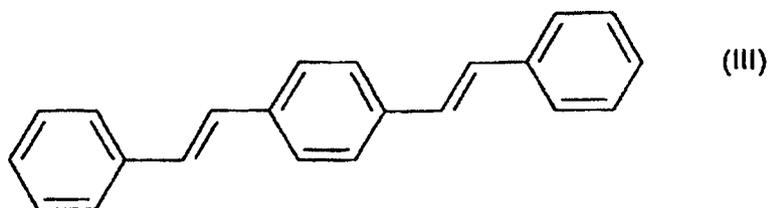
55

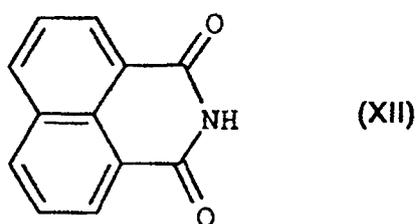
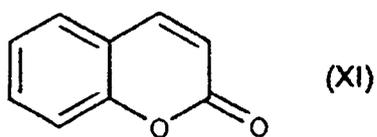
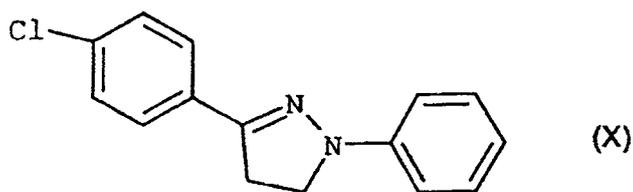
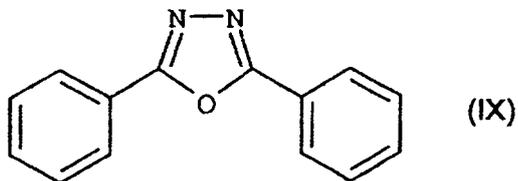
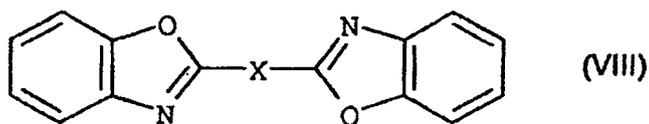
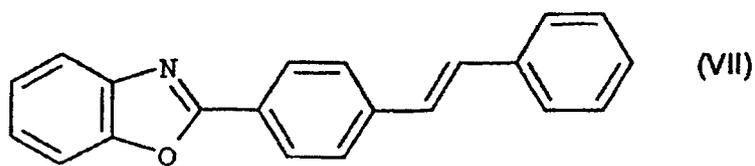
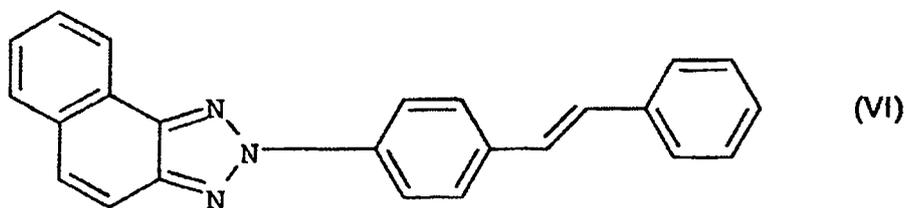
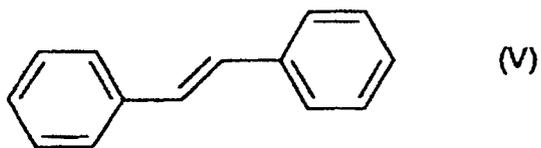
60

65

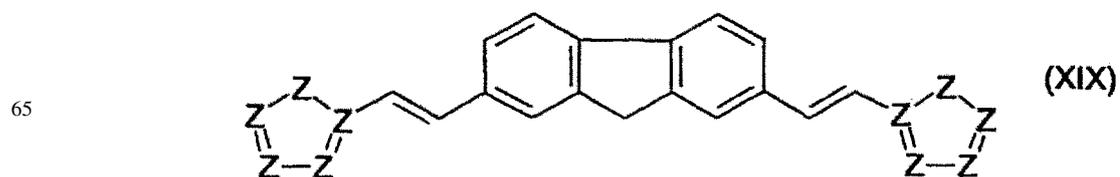
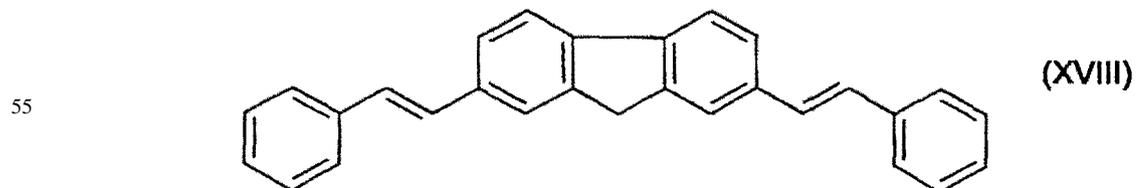
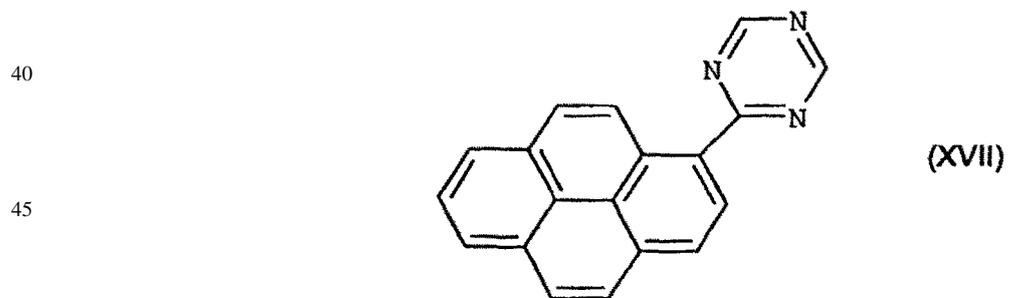
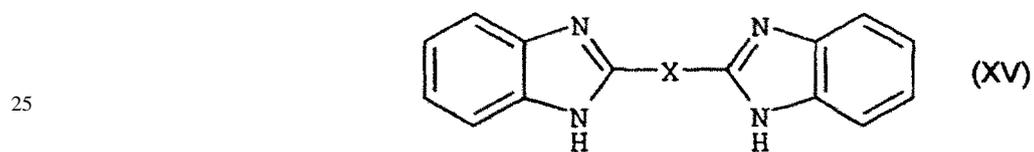
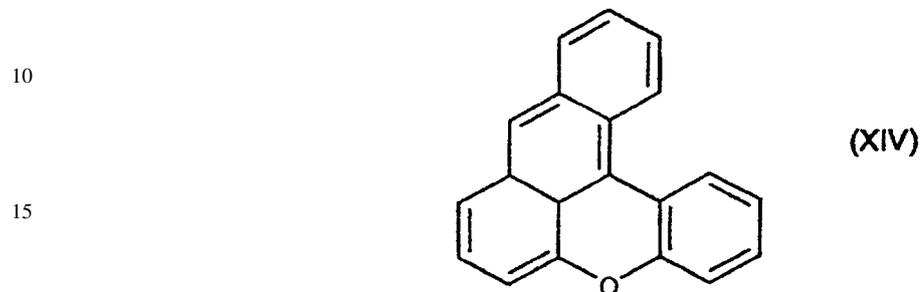
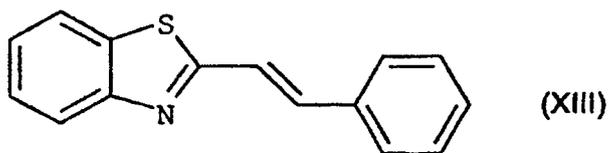
## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un precursor de placa de impresión fotopolimérico, comprendiendo un revestimiento fotosensible sobre un soporte, en donde dicho revestimiento fotosensible comprende una composición que es fotopolimerizable al absorber luz, comprendiendo dicha composición al menos un aglutinante, un compuesto polimerizable, un sensibilizador y un fotoiniciador, **caracterizándose** por ser dicho aglutinante un copolímero que presenta una Tg inferior a los 70°C, y en donde de un 1 a un 50% en mol de las unidades monoméricas de dicho copolímero contienen, al menos, un grupo ácido.
- 10 2. Un precursor de placa de impresión fotopolimérico conforme a la reivindicación 1, en donde el grupo ácido es seleccionado de entre el grupo de ácido carboxílico (-COOH), un grupo de anhídrido carboxílico (-CO)O(CO)-, un grupo sulfo (-SO<sub>3</sub>H), un grupo imido (NH=), un grupo fosfona (-PO(OH)<sub>2</sub>), un grupo N-acil sulfonamido (-SO<sub>2</sub>NH-COR), o un grupo hidroxil fenólico (-fenil-OH).
- 15 3. Un precursor de placa de impresión fotopolimérico conforme a las reivindicaciones 1 ó 2, en donde el aglutinante presenta una Tg inferior a los 50°C.
- 20 4. Un precursor de placa de impresión fotopolimérico conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo una capa protectora sobre el revestimiento fotosensible.
- 5 5. Un precursor de placa de impresión fotopolimérico conforme a la reivindicación 4, en donde la capa protectora tiene un peso de revestimiento seco desde más de 0,25 g/m<sup>2</sup> hasta menos de 2,5 g/m<sup>2</sup>.
- 25 6. Un precursor de placa de impresión fotopolimérico conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aglutinante es un copolímero conteniendo unidades monoméricas de un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$  insaturado y/o un ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$  insaturado.
- 30 7. Un precursor de placa de impresión fotopolimérico conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo adicionalmente un compuesto (met)acrilato polifuncional como un agente reticulante.
8. Un precursor de placa de impresión fotopolimérico conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto polimerizable contiene un grupo uretano y/o urea, y/o un grupo amino terciario.
- 35 9. Un precursor de placa de impresión fotopolimérico conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición es fotopolimerizable al absorber luz que presenta una longitud de onda de entre 300 y 600 nm.
- 40 10. Un precursor de placa de impresión fotopolimérico conforme a la reivindicación 9, en donde el fotoiniciador es un compuesto hexaarilbisimidazol.
- 45 11. Un precursor de placa de impresión fotopolimérico conforme a las reivindicaciones 9 ó 10, en donde el sensibilizador es un agente abrillantador óptico.
- 50 12. Un precursor de placa de impresión fotopolimérico conforme a la reivindicación 11, en donde el sensibilizador presenta una estructura conforme a una de las siguientes fórmulas:





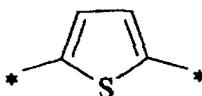
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65



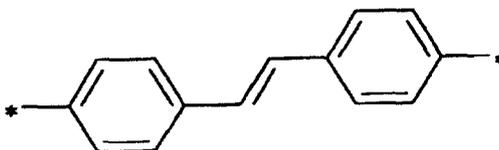
## ES 2 333 442 T3

en donde Z, ambos grupos independientemente, son átomos no metálicos, no de hidrógeno, en donde X es uno de los siguientes grupos, denotando el signo \* la posición de unión en las fórmulas anteriores:

5

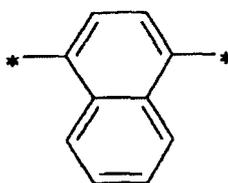


10



15

20



25

30



35

y en donde uno o más de los núcleos en cada una de los anteriores fórmulas, de la (III) a la (XIX), puede ser sustituido independientemente por uno o más grupos seleccionados de entre alquilo, alcoxi, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aciloxi, carboxilo, nitrilo, amino, hidroxilo, alquilsulfonilo y aminosulfonilo.

40

13. Un método para preparar una placa de impresión litográfica, comprendiendo las fases de proporcionamiento de un precursor de placa de impresión fotopolimérico, conforme es definido en cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 12, exposición de dicho precursor de placa de impresión a un láser y procesamiento del precursor de placa de impresión en un revelador alcalino acuoso.

45

14. Un método conforme a la reivindicación 13, en donde la exposición del precursor de placa de impresión es llevada a cabo con una densidad de energía -medida sobre la superficie de la placa- de  $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  o inferior.

50

55

60

65

15. Un método conforme a las reivindicaciones 13 ó 14, en donde no es llevada a cabo una fase de precalentamiento.