

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 583 103**

(51) Int. Cl.:

G03F 7/033 (2006.01)
G03F 7/021 (2006.01)
B41M 5/36 (2006.01)
B41C 1/10 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2003 E 03718373 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016 EP 1493058**

(54) Título: **Placas de impresión sensibles a IR revelables en prensa que utilizan resinas ligantes que tienen segmentos de óxido de polietileno**

(30) Prioridad:

10.04.2002 US 119454

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.09.2016

(73) Titular/es:

EASTMAN KODAK COMPANY (100.0%)
343 STATE STREET
ROCHESTER NY 14650-2201, US

(72) Inventor/es:

HUANG, JIANBING;
MUNNELLY, HEIDI, M.;
SARAIYA, SHASHIKANT y
PAPPAS, SOCRATES, PETER

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 583 103 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

Placas de impresión sensibles a IR revelables en prensa que utilizan resinas ligantes que tienen segmentos de óxido de polietileno

Antecedentes de la invención

- 5 1. Campo de la invención
- La presente invención se refiere a placas de impresión de trabajo negativo revelables en prensa que se pueden exponerse a radiación UV, visible e infrarroja. En particular, la presente invención se refiere a placas de impresión que comprenden agentes ligantes poliméricos que contienen segmentos de óxido de polietileno.
2. Antecedentes de la invención
- 10 Las composiciones sensibles a la radiación se utilizan en forma rutinaria en la preparación de precursores de placas de impresión de alto rendimiento. Existen principalmente dos formas de mejorar las propiedades de las composiciones sensibles a la radiación y por lo tanto también de los correspondientes precursores de placas de impresión. La primera manera se ocupa de la mejora de las propiedades de los componentes sensibles a la radiación en las composiciones (frecuentemente resinas diazo negativas o fotoiniciadores). La otra manera se ocupa de la mejora de las propiedades físicas de las capas sensibles a la radiación por el uso de nuevos compuestos poliméricos ("agentes ligantes").
- 15 Los últimos desarrollos en el campo de los precursores de placas de impresión se ocupan de las composiciones sensibles a la radiación que se pueden exponer a modo de imagen por medio de láseres o diodos láser. Este tipo de exposición no requiere películas como soportes de información intermedios ya que los láseres se pueden controlar por medio de computadoras.
- 20 Los láseres o diodos láser de alto rendimiento que se utilizan en los reguladores de imagen disponibles de manera comercial emiten luz en los intervalos de longitud de onda de entre 800 a 850 nm y entre 1060 y 1120 nm, respectivamente. Por lo tanto, los precursores de placas de impresión, o sistemas iniciadores contenidos en los mismos, que van a exponerse a modo de imagen por medio de tales reguladores de imagen tienen que ser sensibles en el intervalo de IR cercano. Tales precursores de placas de impresión luego se pueden manipular básicamente en condiciones de luz diurna lo que facilita considerablemente su producción y procesamiento.
- 25 Hay dos posibles maneras de utilizar composiciones sensibles a la radiación para la preparación de placas de impresión. Para las placas de impresión negativa, las composiciones sensibles a la radiación se utilizan en donde después de una exposición a modo de imagen se curan las áreas expuestas. En el paso de revelado, únicamente las áreas no expuestas se eliminan del sustrato. Para las placas de impresión positivas, de las composiciones sensibles a la radiación se utilizan aquéllas cuyas áreas expuestas se disuelven más rápido en un agente de revelado dado que las áreas no expuestas. Este proceso se denomina fotosolubilización.
- 30 Las placas de trabajo negativo después de la exposición a modo de imagen requieren un paso de precalentamiento, de acuerdo con lo descrito por ejemplo en EP 0 672 544, EP 0 672 954 al igual que la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.491.046 y EP 0 819 985. Estas placas requieren un paso de precalentamiento dentro de un intervalo de temperatura muy estrecho que únicamente provoca una reticulación parcial de la capa de imagen. Para cumplir con los estándares actuales con respecto al número de copias imprimibles y la resistencia para presionar los productos químicos de habitación, se lleva a cabo un paso de calentamiento adicional, denominado un paso posterior al horneado, durante el cual la capa de imagen se reticula en forma adicional.
- 35 40 La Patente de los Estados Unidos Núm. 4.997.745 describe composiciones fotosensibles que comprenden un tinte que absorbe entre 300 y 900 nm y un compuesto trihalometilo-s-triazina.
- En la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.496.903 y DE 196 48 313, se describen las composiciones fotosensibles que además de un tinte que absorbe en el intervalo de IR comprenden coiniciadores de borato; también, se describen s-triazinas halogenadas como coiniciadores adicionales.
- 45 50 Otras composiciones fotopolimerizables con sistemas iniciadores se describen en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.756.258, la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.545.676, la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.914.215, JP 11-038633, JP 09-034110, la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.763.134 y EP 0 522 175.
- La Patente de los Estados Unidos Núm. 6.245.486 describe placas de impresión sensibles a la radiación, que incluyen placas de impresión revelables en prensa. Sin embargo, esta patente requiere composiciones que tienen una capa de máscara susceptible de ablación IR sobre una capa polimerizable por radicales libres direccionable por UV, de trabajo negativo, revelable en prensa.
- La Patente de los Estados Unidos Núm. 6.245.481 describe composiciones de dos capas fotopolimerizables por UV y susceptibles de ablación IR que requieren una exposición a IR seguida de irradiación de inundación UV.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.599.650 describe placas de impresión revelables en prensa, direccionables por UV, de trabajo negativo, sobre la base de polimerización por radicales libres. Esta patente requiere un polímero extintor de radicales libres, en forma específica uno que contenga grupos nitróxido, en una capa de recubrimiento para facilitar su capacidad de revelado.

5 La Patente de los Estados Unidos Núm. 6.071.675 describe placas de impresión similares a la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.599.650 pero de manera adicional requiere la adición de partículas sólidas dispersadas a la capa de formación de imágenes para mejorar la capacidad de revelado en prensa o para reducir la pegajosidad.

10 La Patente de los Estados Unidos Núm. 6.309.792 y WO 00/48836 describen composiciones sensibles a IR que comprenden un agente ligante polimérico, un sistema polimerizable radicalmente libre, y un sistema iniciador específico. Las composiciones de WO 00/48836 requieren un paso de precalentamiento después de la exposición para un endurecimiento suficiente de las composiciones. Los precursores de placas de impresión se deben revelar con un revelador acuoso.

15 La Solicitud de los Estados Unidos Núm. de serie 09/832.989 (expediente judicial KPG 1109) describe composiciones sensibles a IR que contienen tintes leucos adicionales a las descritas en la Patente de los Estados Unidos Núm. 6.309.792 y WO 00/48836. La Solicitud de los Estados Unidos Núm. de serie 09/832.989 requiere un paso de precalentamiento después de exposición a IR y un paso de revelado acuoso para su procesamiento.

20 La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.204.222 enseña una composición que comprende componentes polimerizables en conjunción con un agente ligante polimérico que comprende una cadena principal de poliuretano. Las cadenas laterales del agente ligante polimérico no comprenden una cadena de óxido de polietileno.

25 La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.800.965 enseña una composición, adecuada para planchas flexográficas, que comprende monómeros de polietilenglicol como componentes polimerizables.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 6.037.102, también dirigida a las planchas flexográficas, enseña una composición fotopolimerizable que comprende un copolímero de injerto que tiene injertos de alcohol polivinílico en un polímero de cadena principal de óxido de polietileno (PEO, por su sigla en inglés).

30 EP 1.117.005 describe compuestos fotopolimerizables que contienen cadenas de óxido de polietileno que tienen de 1 a 10 unidades de óxido de etileno. La invención se exemplifica por el uso de polímeros que tienen una unidad de óxido de etileno. Con más de diez unidades de óxido de etileno, tanto la resolución como la resistencia al agua de los productos de curado disminuyen. Las resinas ligantes que tienen segmentos de PEO suficientemente largos de acuerdo con la presente invención no se revelan.

35 La Solicitud de Patente de los Estados Unidos en tramitación con la presente Núm. de serie 09/826.300 describe copolímeros de injerto que comprenden cadenas laterales de óxido de polietileno, pero no enseña una composición que comprende componentes o iniciadores polimerizables. Las cadenas laterales pueden comprender además un segmento hidrofóbico entre el segmento de óxido de polietileno y la cadena principal, y un segmento hidrofóbico en el extremo de las cadenas laterales de óxido de polietileno.

40 Ninguna de las patentes o solicitudes de patentes anteriores revela composiciones polimerizables que contienen resinas ligantes que tienen segmentos de PEO de acuerdo con la presente invención.

45 La presente invención por lo tanto satisface la necesidad en la técnica de una placa de impresión y un proceso para la preparación de una placa de impresión que no requiere un paso de precalentamiento o un paso de revelado. Como resultado de estudios sustanciales, se halló que las composiciones polimerizables, que contienen ciertos agentes ligantes poliméricos que tienen segmentos de óxido de polietileno (PEO), se pueden revelar con facilidad en reveladores acuosos, que incluyen la capacidad de revelado en prensa con una solución fuente y tinta de impresión. Además, después de la exposición a modo de imagen a radiación electromagnética en las regiones espetrales ultravioletas, visibles o infrarrojas, las regiones expuestas resisten la capacidad de revelado y sirven como áreas de imagen receptivas de tinta durables, sin la necesidad de un paso de calentamiento de revelado previo. Por lo tanto, se halló que ciertos agentes ligantes poliméricos que tienen segmentos de PEO, de modo sorprendente, mejoran la diferenciación de las áreas expuestas y no expuestas al facilitar la capacidad de revelado de las áreas no expuestas junto con la mejora de la durabilidad de las áreas expuestas de la imagen.

Compendio de la invención

50 Por lo tanto es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición polimerizable que comprende un compuesto polimerizable y un agente ligante polimérico que comprende segmentos de óxido de polietileno.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un elemento capaz de formar imágenes que comprende : (a) un sustrato; y (b) una composición polimerizable recubierta sobre el sustrato, la composición comprende (i) un compuesto polimerizable y (ii) un agente ligante polimérico que comprende segmentos de óxido de polietileno, en donde el agente ligante polimérico se selecciona del grupo que consiste en por lo menos un copolímero de injerto que comprende un polímero de cadena principal y cadenas laterales de óxido de polietileno, un copolímero en bloque que tiene por lo menos un bloque de óxido de polietileno y por lo menos un bloque de óxido de no polietileno, y una combinación de los mismos. Preferiblemente, el elemento capaz de formar imágenes se puede exponer por medio de una de radiación ultravioleta, luz visible y radiación infrarroja.

5 Es aún otro objetivo de esta invención proporcionar un método para la preparación de una placa de impresión de trabajo negativo revelable en prensa, el método comprende (a) el suministro de un sustrato; (b) la aplicación de una capa de trabajo negativo que comprende una composición sobre el sustrato, en donde la composición comprende un compuesto polimerizable y un agente ligante polimérico que comprende segmentos de óxido de polietileno; (c) la formación de imágenes con una de radiación ultravioleta, luz visible y radiación infrarroja; y en donde los segmentos de óxido de polietileno de las cadenas laterales de óxido de polietileno o el bloque de óxido de polietileno tienen un peso molecular promedio en número que varía de 500 a 10.000;

10 en donde la composición polimerizable comprende partículas separadas del agente ligante polimérico que se encuentran suspendidas en la composición polimerizable; y en donde la proporción de peso del compuesto polimerizable y el agente ligante polimérico varía de 5:95 a 95:5.

15 Otro objetivo de esta invención es proporcionar un método para la formación de imágenes de la placa de impresión litográfica definida con anterioridad por medio de la exposición a modo de imagen a radiación UV, visible o IR y el revelado.

20 Esta invención permite la fabricación de placas de impresión litográfica revelables en prensa o revelables en agua capaces de formar imágenes por medio de marcos de exposición a UV, reguladores de placas de láser infrarrojo, y reguladores de placas visibles de la computadora a la placa. Esta invención también proporciona precursores de placas de impresión reflejados en forma digital, direccionables por láser, que se pueden revelar en prensa, lo que de ese modo evita un paso de revelado separado.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra el escaneo de una imagen de microscopio electrónico ('SEM') del recubrimiento del Ejemplo 7 discutido en la presente memoria.

30 La Figura 2 muestra el escaneo de una imagen de microscopio electrónico ('SEM') del recubrimiento del Ejemplo 9 discutido en la presente memoria.

La Figura 3 muestra el escaneo de una imagen de microscopio electrónico ('SEM') del recubrimiento del Ejemplo 12 discutido en la presente memoria.

35 La Figura 4 muestra el escaneo de una imagen de microscopio electrónico ('SEM') del recubrimiento del Ejemplo 18 discutido en la presente memoria.

La Figura 5 muestra el escaneo de una imagen de microscopio electrónico ('SEM') del recubrimiento del Ejemplo 19 discutido en la presente memoria.

Descripción detallada de la invención

40 El compuesto polimerizable presente en la composición polimerizable utilizado en la invención preferiblemente contiene un grupo polimerizable seleccionado de un grupo etilénicamente insaturado polimerizable por adición, un grupo etilénicamente insaturado reticulable, un grupo polimerizable con abertura de anillo, un grupo azido, un grupo de sal de arildiazonio, un grupo de diazosulfonato de arilo y una combinación de los mismos.

45 El grupo etilénicamente insaturado polimerizable por adición se puede polimerizar por medio de polimerización por radicales libres, polimerización catiónica, o una combinación de las mismas. El grupo etilénicamente insaturado polimerizable por adición de radicales libres preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en un grupo metacrilato, un grupo acrilato, y una combinación de los mismos. El grupo etilénicamente insaturado polimerizable por adición catiónica preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en un éter de vinilo, un compuesto aromático de vinilo, que incluye derivados de estireno y estireno alcoxi, y una combinación de los mismos.

50 El grupo etilénicamente insaturado reticulable preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en un grupo dimetilmaleimida, un grupo chalcona, y un grupo cinamato.

El grupo polimerizable con abertura de anillo preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en un epóxido, un oxetano, y una combinación de los mismos.

El compuesto polimerizable utilizado en la invención se encuentra presente en cantidad suficiente para producir la

composición insoluble en un revelador acuoso después de la exposición a la radiación. La proporción de peso del compuesto polimerizable al agente ligante polimérico varía de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 95:5, preferiblemente de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 90:10, más preferiblemente de aproximadamente 20:80 a aproximadamente 80:20, lo más preferiblemente de aproximadamente 30:70 a aproximadamente 70:30.

- 5 La composición polimerizable preferiblemente comprende una composición polimerizable por adición de radicales libres, que incluye compuestos etilénicamente insaturados polimerizables y un sistema fotoiniciador para generar la iniciación de radicales libres. La composición polimerizable puede contener además un compuesto copolimerizable que comprende por lo menos dos grupos tiol. Se pueden utilizar sistemas fotoiniciadores, que son activos para la radiación electromagnética en las regiones espectrales ultravioletas, visibles y/o infrarrojas, correspondientes al intervalo espectral de aproximadamente 300 a 1400 nm. Tales sistemas fotoiniciadores incluyen triclorometilo triazinas solas o junto con un fotosensibilizador, por ejemplo, de acuerdo con lo descrito en la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.997.745; sales de diarilodonio y un fotosensibilizador, de acuerdo con lo descrito en la Patente de los Estados Unidos 5.546.258; los sensibilizadores espectrales para la activación de luz visible, junto con triclorometiltriazinas, de acuerdo con lo descrito, por ejemplo en la Patente de los Estados Unidos 5.599.650; 3-cetocumarinas, para la activación de luz ultravioleta y luz visible, junto con un coiniciador de ácido policarboxílico, tal como ácido anilino-N,N-diacético, y un coiniciador secundario, tal como sales de diarilodonio, titanocenos, triazinas de haloalquilo, bisimidizoles de hexaarilo, sales de borato y fotooxidantes que contienen un átomo de nitrógeno heterocíclico que está sustituido por un grupo alcoxi o aciloxi, de acuerdo con lo descrito en la Patente de los Estados Unidos 5.942.372; un tinte de cianina, sal de diarilodonio y un coiniciador que tiene un grupo de ácido carboxílico unido a través de un grupo metíleno a un grupo N, O o S, que está unido directamente a un anillo aromático, de acuerdo con lo descrito en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.368.990; un tinte de cianina, para la activación de radiación infrarroja, junto con una triclorometiltriazina y una sal de organoboro, de acuerdo con lo descrito en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.496.903; un absorbador de radiación infrarroja, un compuesto capaz de producir una iniciación por radicales libres, que incluye compuestos de azinio y triclorometiltriazinas y un coiniciador de ácido policarboxílico que tiene un grupo de ácido carboxílico unido a través de un grupo metíleno a un grupo N, O o S, que está unido directamente a un anillo aromático, de acuerdo con lo descrito en la Patente de los Estados Unidos Núm. 6.309.792.

30 Los sistemas fotoiniciadores preferidos incluyen un absorbador ultravioleta, visible o infrarrojo, un aceptor de electrones capaz de producir la iniciación de radicales libres, y un coiniciador capaz de donar un átomo de electrones y/o hidrógeno y/o de formar una iniciación de radicales libres. La cantidad de absorbador de radiación es la cantidad necesaria para producir la composición insoluble para un revelador acuoso después de la exposición a la radiación. Preferiblemente, la concentración del absorbador de radiación se encuentra en el intervalo para proporcionar una capacidad de absorción molar en el intervalo de aproximadamente $0,05$ a 3 mol 1^{-1} cm^{-1} , preferiblemente aproximadamente $0,1$ a $1,5$ mol 1^{-1} cm^{-1} , más preferiblemente $0,3$ a $1,0$ mol 1^{-1} cm^{-1} .

35 Los absorbentes de IR preferidos para la activación foto/térmica son tintes de escuarilio, tintes de croconato, tintes de triarilamina, tintes de tiazolio, tintes de indolio, tintes de oxaxolio, tintes de cianina y merocianina, tintes de polianilina, tintes de polipirrol, tintes de politiopeno, tintes de polimetina chalcogenopiriloarilideno y bis(chalcogenopirilo), tintes de oxiindolizina, tintes de pirilio y pigmentos de ftalocianina. Otras clases útiles incluyen tintes de azuleno y xanteno, al igual que óxidos de negros de carbón, carburos metálicos, boruros, nitruros, 40 carbonitruros y de estructuras de bronce. Los tintes de cianina son particularmente preferidos.

45 En otra realización, la composición polimerizable preferiblemente comprende un condensado de una sal de arildiazonio o una mezcla de sales de arildiazonio con un compuesto condensable. El compuesto condensable preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en aldehídos, éter de bis-metoximetil difenil, y mezclas de los mismos. La composición polimerizable que comprende el condensado de una sal de arildiazonio preferiblemente también comprende un agente ligante correactivo.

Las composiciones polimerizables del condensado de arildiazonio pueden contener además una composición polimerizable por adición de radicales libres, que incluye compuestos etilénicamente insaturados polimerizables y un sistema fotoiniciador para generar la iniciación de radicales libres, de acuerdo con lo descrito con anterioridad. Tales composiciones se conocen como composiciones híbridas de fotopolímero de diazo.

50 El compuesto polimerizable utilizado en la invención comprende un compuesto polimerizable y un agente ligante polimérico que comprende segmentos de óxido de polietileno, en donde el agente ligante polimérico se selecciona de copolímeros de injerto que tienen un polímero de cadena principal y cadenas laterales de óxido de polietileno (PEO), copolímeros en bloque que tienen bloques de PEO junto con no PEO, y una combinación de los mismos.

55 Preferiblemente los copolímeros de injerto y en bloque son anfifílicos, lo que significa que comprenden tanto segmentos hidrofílicos como hidrofóbicos. Tales copolímeros anfifílicos también tienden a ser de superficie activa. Los segmentos de PEO son hidrofílicos. A pesar de que no esté obligado por ninguna teoría, se considera que la combinación de segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos es importante para aumentar la diferenciación de las áreas expuestas y no expuestas.

La temperatura de transición vítreo T_g del agente ligante polimérico utilizado en esta invención preferiblemente varía

de aproximadamente 35 a aproximadamente 220°C, más preferiblemente de aproximadamente 45 a aproximadamente 140°C, lo más preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 130°C. El agente ligante polimérico que tiene valores de T_g en el intervalo especificado con anterioridad es un sólido y es preferiblemente no elastomérico. Los agentes ligantes poliméricos pueden ser reticulados, pero preferiblemente son no reticulados. La temperatura de transición vítrea T_g del polímero de cadena principal del copolímero de injerto y el bloque no de PEO del copolímero en bloque preferiblemente varía de 40 a aproximadamente 220°C, más preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 140°C, lo más preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 130°C.

Preferiblemente, los copolímeros de injerto y en bloque tienen pesos moleculares promedio en número de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 2.000.000. El peso molecular promedio en número (Mn) de los segmentos de PEO varía de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, más preferiblemente de aproximadamente 600 a aproximadamente 8.000, lo más preferiblemente de aproximadamente 750 a aproximadamente 4.000. Cuando los valores Mn son menores que aproximadamente 500, no hay segmento hidrofílico suficiente para promover de manera adecuada la capacidad de revelado acuoso. Sin embargo, la receptividad de tinta de las áreas de imagen tiende a disminuir con el aumento de valores Mn de los segmentos de óxido de polietileno, que se aproximan a 10.000.

La cantidad de segmentos de PEO en los copolímeros de injerto varía de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 60% en peso, preferiblemente aproximadamente 2 a aproximadamente 50% en peso, más preferiblemente aproximadamente 5 a aproximadamente 40% en peso, lo más preferiblemente aproximadamente 5 a aproximadamente 20% en peso. La cantidad de segmentos de PEO en los copolímeros en bloque varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 60% en peso, preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 50% en peso, más preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso. En los niveles bajos de segmentos de PEO en los copolímeros de injerto y en bloque, la capacidad de revelado tiende a disminuir, mientras que en los altos niveles, la receptividad de tinta de las áreas de imagen tiende a disminuir.

El agente ligante polimérico se encuentra presente en cantidad suficiente para producir la composición fotopolimerizable soluble o dispersable en un revelador acuoso. Preferiblemente, la cantidad de agente ligante polimérico varía de aproximadamente 10% a 90% en peso de la composición, más preferiblemente de aproximadamente 30% a 70% en peso. La capacidad de revelado acuoso tiende a aumentar con el aumento del nivel de segmentos de PEO en el agente ligante polimérico. Sin embargo, en niveles de PEO excesivamente altos, receptividad de tinta de las áreas de imagen tiende a disminuir.

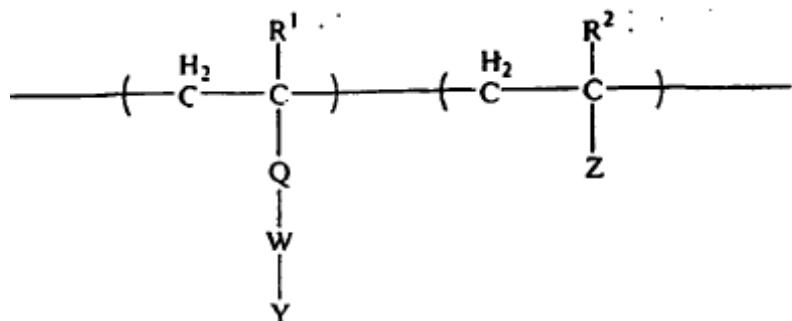
Preferiblemente, el copolímero de injerto tiene un esqueleto de polímero hidrofóbico y una pluralidad de grupos colgantes representados por la fórmula:



en donde Q es un grupo de conexión disfuncional; W se selecciona del grupo que consiste en un segmento hidrofílico y un segmento hidrofóbico; Y se selecciona del grupo que consiste en un segmento hidrofílico y un segmento hidrofóbico; con la condición de que cuando W es un segmento hidrofílico, Y se seleccione del grupo que consiste en un segmento hidrofílico y un segmento hidrofóbico; con la condición adicional de que cuando W es hidrofóbico, Y sea un segmento hidrofílico.

El término polímero o copolímero "de injerto" en el contexto de la presente invención se refiere a un polímero que tiene como cadena lateral un grupo que tiene un peso molecular de por lo menos 200. Tales copolímeros de injerto se pueden obtener, por ejemplo, por medio de métodos de injerto aniónico, catiónico, no iónico, o de radicales libres, o se pueden obtener por medio de la polimerización o copolimerización de monómeros, que contienen tales grupos. El término "polímero" en el contexto de la presente invención se refiere a polímeros de alto y bajo peso molecular, que incluyen oligómeros, e incluye homopolímeros y copolímeros. El término "copolímero" se refiere a polímeros que se derivan de dos o más monómeros diferentes. El término "esqueleto" en el contexto de la presente invención se refiere a la cadena de átomos en un polímero al que se encuentra unida una pluralidad de grupos colgantes. Un ejemplo de tal esqueleto es un esqueleto "totalmente de carbono" obtenido de la polimerización de un monómero olefínicamente insaturado.

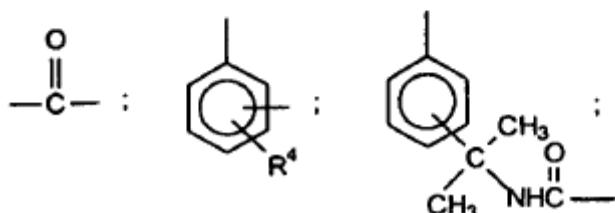
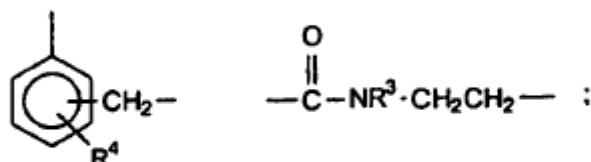
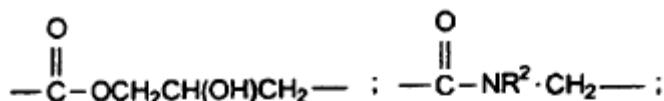
El copolímero de injerto preferiblemente comprende unidades de repetición en las que cada unidad está representada por la fórmula



en donde cada uno de R^1 y R^2 se selecciona en forma independiente del grupo que consiste en:

H, alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, $COOR^5$, R^6CO , halógeno y ciano;

Q se selecciona del grupo que consiste en:



5

en donde R^3 se selecciona del grupo que consiste en: H y alquilo; R^4 se selecciona del grupo que consiste en: H, alquilo, halógeno, ciano, nitro, alcoxi, aloxicarbonilo, acilo y una combinación de los mismos;

W se selecciona del grupo que consiste en: un segmento hidrofílico y un segmento hidrofóbico;

Y se selecciona del grupo que consiste en un segmento hidrofílico y un segmento hidrofóbico;

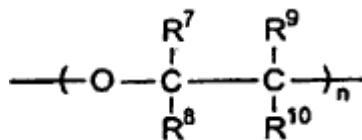
10 Z se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo, halógeno, ciano, aciloxi, alcoxi, aloxicarbonilo, hidroxialquoxicarbonilo, acilo, aminocarbonilo, arilo y arilo sustituido;

con la condición de que cuando W es un segmento hidrofílico, Y se seleccione del grupo que consiste en: un segmento hidrofílico y un segmento hidrofóbico, con la condición adicional de que cuando W es hidrofóbico, Y sea un segmento hidrofílico.

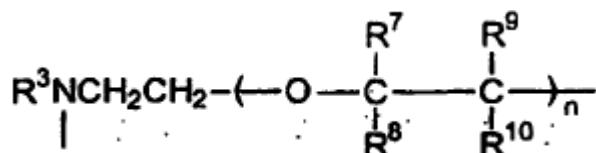
15 En una realización, el copolímero de injerto utilizado en la presente invención comprende segmentos de cadena principal que son predominantemente hidrofóbicos y segmentos de ramificación que son predominantemente hidrofóbicos.

En una segunda realización, el copolímero de injerto comprende segmentos de cadena principal que son predominantemente hidrofóbicos y segmentos de ramificación que comprenden tanto segmentos hidrofóbicos como hidrofílicos.

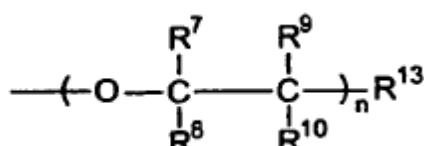
20 El segmento hidrofílico en W en el copolímero de injerto utilizado en la presente invención es preferiblemente un segmento representado por la fórmula:



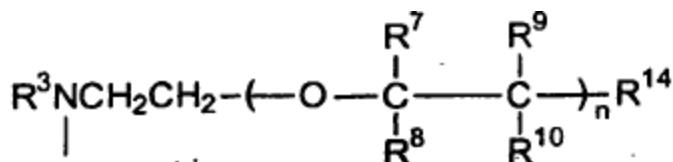
0



- 5 en donde cada uno de R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} es hidrógeno; R^3 puede ser H o alquilo; y n es de aproximadamente 12 a aproximadamente 250. El segmento hidrofóbico en W puede ser $-\text{R}^{12}-$, $-\text{O}-\text{R}^{12}-\text{O}-$, $-\text{R}^3\text{N}-\text{R}^{12}-\text{NR}^3-$, $-\text{OOC}-\text{R}^{12}-\text{O}-$ o $-\text{OOC}-\text{R}^{12}-\text{O}-$, en donde cada R^{12} puede ser en forma independiente un alquíleno lineal, ramificado o cíclico de 6 a 120 átomos de carbono, un haloalquíleno de 6 a 120 átomos de carbono, un arileno de 6 a 120 átomos de carbono, un alcarileno de 6 a 120 átomos de carbono o un aralquíleno de 6 a 120 átomos de carbono; y R^3 puede ser H o alquilo.
- 10 El segmento hidrofílico en Y puede ser H, R^{15} , OH, OR^{16} , COOH, COOR^{16} , O_2CR^{16} , un segmento representado por la fórmula:

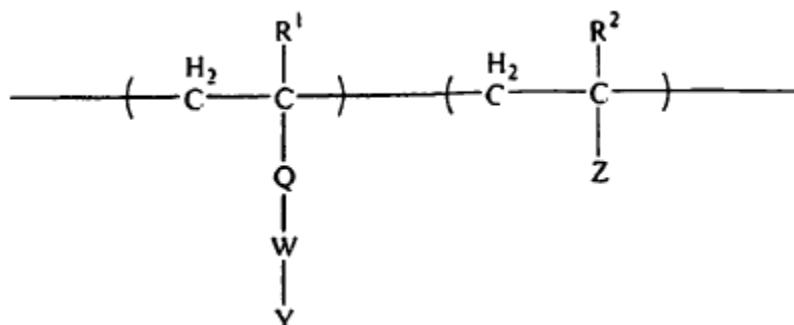


0

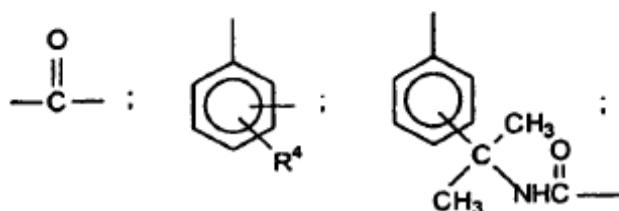
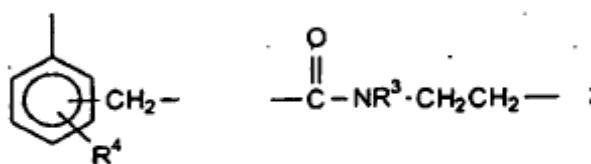
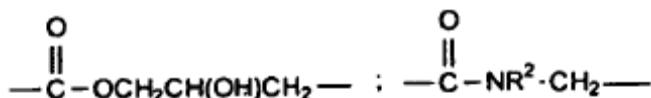


- 15 en donde cada uno de R^7 , R^8 , R^9 Y R^{10} es hidrógeno; R^3 puede ser H o alquilo; en donde cada R^{13} , R^{14} , R^{15} Y R^{16} puede ser en forma independiente H o alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y n es de aproximadamente 12 a aproximadamente 250. El segmento hidrofóbico en Y puede ser un alquilo lineal, ramificado o cíclico de 6 a 120 átomos de carbono, un haloalquilo de 6 a 120 átomos de carbono, un arilo de 6 a 120 átomos de carbono, un alcarilo de 6 a 120 átomos de carbono, un aralquilo de 6 a 120 átomos de carbono, OR^{17} , COOR^{17} u O^2CR^{17} , en donde R^{17} es un alquilo de 6 a 20 átomos de carbono.

En una realización preferida, el copolímero de injerto comprende unidades de repetición representadas por la fórmula:



- 25 en donde cada uno de R^1 y R^2 puede ser en forma independiente H, alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, COOR^5 , R^6CO , halógeno o ciano;
- en donde Q puede ser uno de:



y en donde R^3 puede ser H o alquilo; R^4 puede ser en forma independiente H, alquilo, halógeno, ciano, nitro, alcoxi, alcoxcarbonilo, acilo o una combinación de los mismos,

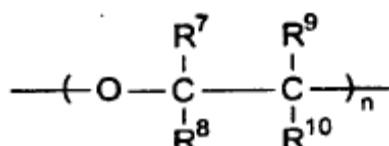
W se selecciona del grupo que consiste en un segmento hidrofílico y un segmento hidrofóbico;

- 5 Y se selecciona del grupo que consiste en: un segmento hidrofílico y un segmento hidrofóbico;

Z se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo, halógeno, ciano, aciloxi, alcoxi, alcoxcarbonilo, hidroxialquoxicarbonilo, acilo, aminocarbonilo, arilo y arilo sustituido, donde el sustituyente en el arilo sustituido anterior puede ser alquilo, halógeno, ciano, alcoxi o alcoxcarbonilo, y el grupo alquilo es preferiblemente un alquilo de 1 a 22 átomos de carbono;

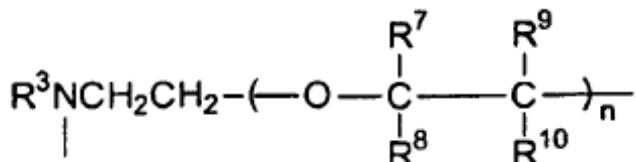
- 10 con la condición de que cuando W es un segmento hidrofílico, Y se seleccione del grupo que consiste en: un segmento hidrofílico y un segmento hidrofóbico, con la condición adicional de que cuando W es hidrofóbico, Y sea un segmento hidrofílico.

El segmento W puede ser un segmento hidrofílico o un segmento hidrofóbico, en donde el segmento hidrofílico puede ser un segmento representado por la fórmula:



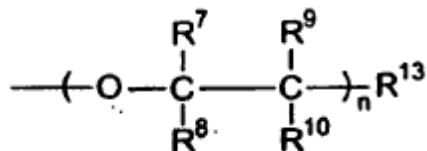
15

o

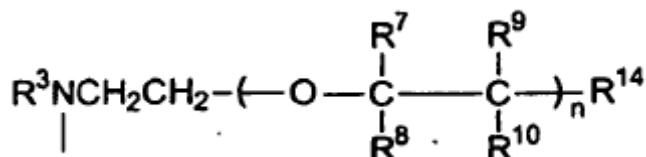


- 20 en donde cada uno de R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} es hidrógeno; R^3 puede ser H y alquilo; y n es de aproximadamente 12 a aproximadamente 250. El segmento hidrofóbico puede ser $-R^{12}-$, $-O-R^{12}-O-$, $-R^3N-R^{12}-NR^3-$, $-OOC-R^{12}-O-$ o $-OOC-R^{12}-O-$, en donde cada R^{12} puede ser en forma independiente un alquíleno lineal, ramificado o cíclico de 6 a 120 átomos de carbono, un haloalquíleno de 6 a 120 átomos de carbono, un arileno de 6 a 120 átomos de carbono, un alcarileno de 6 a 120 átomos de carbono o un aralquíleno de 6 a 120 átomos de carbono; R^3 puede ser H o alquilo.

- 25 Y puede ser un segmento hidrofílico o un segmento hidrofóbico, en donde el segmento hidrofílico puede ser H, R^{15} , OH , OR^{16} , $COOH$, $COOR^{16}$, O_2CR^{16} , un segmento representado por la fórmula:



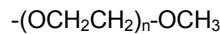
0



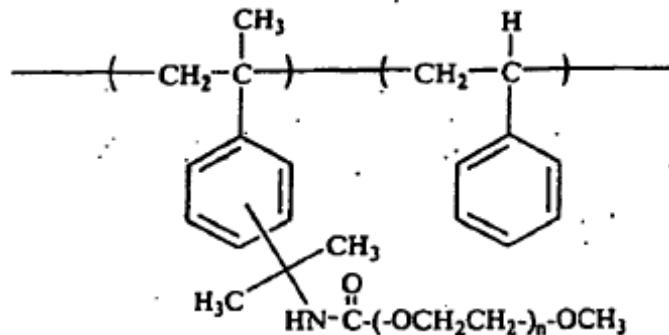
- 5 en donde cada uno de R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} es hidrógeno; R^3 puede ser H y alquilo; en donde cada R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} puede ser H o alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y n es de aproximadamente 12 a aproximadamente 250. El segmento hidrofóbico en Y puede ser un alquilo lineal, ramificado o cíclico de 6 a 120 átomos de carbono, un haloalquilo de 6 a 120 átomos de carbono, un arilo de 6 a 120 átomos de carbono, un alcarilo de 6 a 120 átomos de carbono, un aralquilo de 6 a 120 átomos de carbono, OR^{17} , $COOR^{17}$ o O_2CR^{17} , en donde R^{17} puede ser un alquilo de 6 a 20 átomos de carbono.

10 En otra realización preferida, el segmento W-Y se puede representar por la fórmula:

- 10 En otra realización preferida, el segmento W-Y se puede representar por la fórmula:

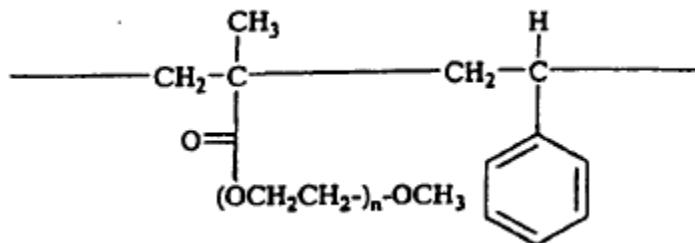


en donde n es de aproximadamente 12 a aproximadamente 75. En esta realización preferida, el copolímero de injerto tiene, por ejemplo, unidades de repetición representadas por la fórmula:



- 15 en donde n es de aproximadamente 12 a aproximadamente 75. Más preferiblemente, n tiene un valor promedio de aproximadamente 45.

En otra realización preferida, el copolímero de injerto comprende unidades de repetición representadas por la fórmula:



- 20 en donde n es de aproximadamente 12 a aproximadamente 75, más preferiblemente, n tiene un valor promedio de aproximadamente 45.

En una realización preferida, el polímero de cadena principal del copolímero de injerto utilizado en la invención comprende unidades de monómero que se seleccionan del grupo que consiste en ésteres de acrilato, ésteres de metacrilato, estireno, ácido acrílico, ácido metacrílico, y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, las unidades de monómero son metacrilato de metilo, metacrilato de alilo, o combinaciones de los mismos.

El copolímero de injerto que tiene segmentos hidrofóbicos y/o hidrofílicos se pueden preparar por medio de un proceso que comprende los pasos de

(A) poner en contacto los siguientes componentes para producir un copolímero de injerto polimerizable:

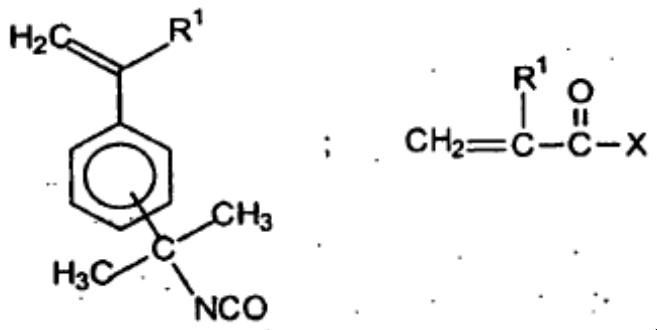
(i) un compuesto representado por la fórmula:

5

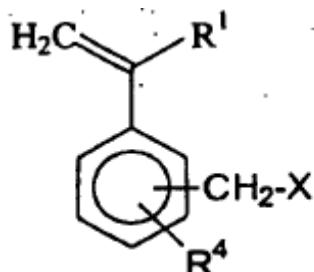


en donde W se selecciona del grupo que consiste en: un segmento hidrofílico y un segmento hidrofóbico e Y se selecciona del grupo que consiste en: un segmento hidrofílico y un segmento hidrofóbico, con la condición de que cuando W es un segmento hidrofílico, Y se seleccione del grupo que consiste en: un segmento hidrofílico y un segmento hidrofóbico, con la condición adicional de que cuando W es hidrofóbico, Y sea un segmento hidrofílico, y

10 (ii) un monómero polimerizable seleccionado del grupo que consiste en compuestos representado por la fórmula:



y



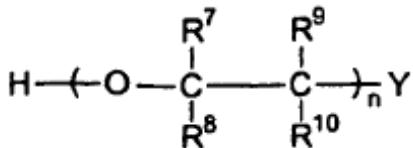
15 en donde cada R¹ se selecciona en forma independiente del grupo que consiste en H, alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, COOR⁵, R⁶CO, halógeno y ciano; R⁴ se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo, halógeno, ciano, nitro, alcoxi, aloxicarbonilo, acilo y una combinación de los mismos; y X es glicidiloxi o un grupo saliente seleccionado entre el grupo que consiste en: halógeno, alcoxi o ariloxi, para producir un monómero de injerto polimerizable; y

20 (B) la copolimerización del monómero de injerto polimerizable y uno o más comonómeros a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficiente para producir el copolímero de injerto. Cuando sea necesario, la etapa de contacto se lleva a cabo en presencia de un catalizador.

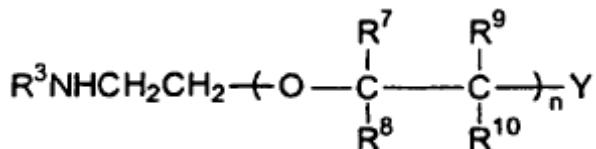
Preferiblemente, el comonómero es uno o más de los siguientes: estireno, estireno sustituido, alfa-metilestireno, éster de acrilato, éster de metacrilato, acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, haluro de vinilo, éster de vinilo, éter de vinilo y una alfa-olefina.

25 El monómero polimerizable preferido puede ser cualquier monómero que sea capaz de reaccionar con H-W-Y e incluya monómeros polimerizables, tales como, m-isopropenil- α , isocianato de α -dimetilbencilo, cloruro de acriloilo y cloruro de metacriloilo. La reacción se lleva a cabo típicamente en presencia de un catalizador, que es preferiblemente una base, un compuesto de estaño o una mezcla de los mismos. En una reacción que admite un catalizador ácido, se puede utilizar un catalizador ácido tal como un ácido de Lewis o prótico.

30 Preferiblemente, los compuestos representados por la fórmula H-W-Y pueden ser uno o más de los compuestos representado por la fórmula:



y



- 5 en donde cada uno de R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} es hidrógeno; R^3 puede ser H o alquilo; Y puede ser alquilo, aciloxi, alcoxi o carboxilato; y n es de aproximadamente 12 a aproximadamente 250.

El copolímero de injerto típicamente se obtiene por medio de una copolimerización por radicales libres del monómero de injerto y el comonómero, preferiblemente a una proporción de peso de comonómero a monómero de injerto de desde aproximadamente 99:1 a aproximadamente 45:55.

- 10 En forma alternativa, el copolímero de injerto se puede preparar primero por medio de la copolimerización de un monómero polimerizable de acuerdo con la presente invención con uno o más comonómeros a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficiente para producir un copolímero injetarable y después de eso por el injerto del grupo —W-Y sobre el copolímero injetarable. Tal injerto se puede lograr al poner en contacto en presencia de un catalizador el copolímero injetarable anterior y un compuesto representado por la fórmula:



- 15 15 en donde W puede ser un segmento hidrofílico o un segmento hidrofóbico e Y puede ser un segmento hidrofílico y un segmento hidrofóbico, con la condición de que cuando W es un segmento hidrofílico, Y sea ya sea un segmento hidrofílico o un segmento hidrofóbico, con la condición adicional de que cuando W es hidrofóbico, Y sea un segmento hidrofílico.

- 20 20 El copolímero de injerto utilizado en la presente invención se puede preparar por medio de la reacción de éteres monoalquílicos de polietilenglicol funcionales de hidroxi o funcionales de amina con polímeros que tienen grupos correactivos, que incluyen ácido de cloruro, isocianato y grupos anhídrido. Las cadenas laterales pueden comprender además un segmento hidrofóbico entre el segmento de PEO y la cadena principal, y un segmento hidrofóbico en el extremo de las cadenas laterales de PEO. Otros métodos de la preparación de los copolímeros de injerto utilizados en la presente invención incluyen los métodos descritos en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Núm. de serie 09/826.300.

- 25 30 El polímero de cadena principal de los copolímeros de injerto puede ser un polímero de adición o un polímero de condensación. Los polímeros de adición preferiblemente se preparan a partir de acrilato y ésteres de metacrilato, ácido acrílico y metacrílico, acrilamidas y metacrilamidas, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, estireno, fenol de vinilo y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, los polímeros de adición se preparan a partir de estireno, metilmetacrilato, acrilato de alilo y metacrilato, ácido acrílico y metacrílico, y combinaciones de los mismos. Preferiblemente los polímeros de condensación son poliuretanos, resinas epoxi, poliésteres, poliamidas y polímeros fenólicos, que incluyen polímeros de fenol/formaldehído y pirogalol/acetona.

- 35 40 El agente ligante polimérico también puede comprender una mezcla de copolímeros de injerto en la que cada uno comprende un polímero de cadena principal y cadenas laterales de óxido de polietileno. El polímero de cadena principal de cada copolímero de injerto se selecciona en forma independiente de un polímero de adición y un polímero de condensación. Los polímeros de adición preferibles son homopolímeros y copolímeros de monómeros seleccionados en forma independiente del grupo que consiste en acrilato y ésteres de metacrilato, que incluyen acrilato de alilo y metacrilato, ácido acrílico y metacrílico, acrilamidas y metacrilamidas, acrilonitrilos y metacrilonitrilos, estireno, fenol de vinilo y combinaciones de los mismos. Los polímeros de condensación preferibles se seleccionan en forma independiente de poliuretanos, resinas epoxi, poliésteres, poliamidas y polímeros fenólicos, que incluyen polímeros de condensación de fenol/formaldehído y pirogalol/acetona.

- 45 El copolímero en bloque utilizado en la presente invención se puede realizar por medio de procedimientos convencionales, que incluyen polimerización aniónica, catiónica y por radicales libres. La polimerización radical por transferencia de átomos (ATRP, por su sigla en inglés) y la polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT, por su sigla en inglés) pueden ser métodos particularmente convenientes. Los copolímeros en bloque de PEO se preparan en forma conveniente por medio de métodos ATRP, de acuerdo con lo

descrito por M. Ranger, et al., "From well-defined diblock copolymers prepared by a versatile atom transfer radical polymerization method to supramolecular assemblies", Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol. 39 (2001), págs. 3861 a 3874.

- 5 El por lo menos un bloque de óxido de no polietileno de los copolímeros en bloque puede ser un polímero de adición o un polímero de condensación. Los polímeros de adición son preferiblemente homopolímeros o copolímeros de monómeros seleccionados de acrilato y ésteres de metacrilato, que incluyen acrilato de alilo y metacrilato, ácido acrílico y metacrílico, acrilamidas y metacrilamidas, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, estireno, y fenol de vinilo. Los polímeros de condensación preferibles son poliuretanos, resinas epoxi, poliésteres, poliamidas y poliureas.
- 10 En una realización preferida de la invención, el por lo menos un bloque de óxido de no polietileno de los copolímeros en bloque no comprende segmentos de óxido de polialqueno. En otra realización preferida, el por lo menos un bloque de óxido de no polietileno comprende homopolímeros o copolímeros de monómeros seleccionados del grupo que consiste en metacrilato de metilo; acrilato de alilo y metacrilato, ácido acrílico y metacrílico, estireno, fenol de vinilo y combinaciones de los mismos.
- 15 El agente ligante polimérico puede comprender una mezcla de copolímeros en bloque en la que cada uno comprende por lo menos un bloque de PEO y por lo menos un bloque no de PEO, de acuerdo con lo descrito con anterioridad. En adición, el agente ligante polimérico puede comprender una mezcla de copolímeros de injerto y en bloque, de acuerdo con lo descrito con anterioridad.
- 20 La composición polimerizable comprende partículas separadas del agente ligante polimérico que se encuentran suspendidas en la composición polimerizable. En una realización particularmente preferida, el agente ligante polimérico comprende por lo menos un copolímero de injerto. El diámetro de las partículas en la suspensión puede variar entre aproximadamente 60 nm y aproximadamente 300 nm de diámetro. La presencia de tales partículas separadas tiende a promover la capacidad de revelado de las áreas no expuestas.
- 25 El sustrato del elemento capaz de formar imágenes es típicamente una lámina de aluminio. Sin embargo, también se pueden utilizar otros materiales que son conocidos comúnmente por aquéllos con experiencia en la técnica en la técnica. Los sustratos adecuados incluyen cualquier material de lámina utilizado convencionalmente para preparar las placas de impresión litográfica, que incluyen metales tales como láminas de aluminio; papel; papel recubierto en uno o ambos lados con un polímero de .alfa.-olefina tal como polietileno; películas tales como películas de acetato de celulosa, películas de polivinil acetal, películas de poliestireno, películas de polipropileno, películas de poliéster tales como películas de tereftalato de polietileno, películas de poliamida, película de poliamida, películas de nitrocelulosa, películas de policarbonato, películas de cloruro de polivinilo; películas compuestas tales como poliéster, polipropileno o películas de poliestireno recubiertas con películas de polietileno; papel metalizado o películas metalizadas; laminados de metal/papel y similares.
- 30 La superficie de películas plásticas se puede tratar por el uso de las técnicas de tratamiento de superficies conocidas en la técnica para mejorar la adhesión entre el sustrato y los recubrimientos orgánicos.
- 35 Un sustrato preferido es una lámina de aluminio. La superficie de la lámina de aluminio se puede tratar con técnicas de acabado de metales conocidas en la técnica que incluyen rugosidad física, rugosidad electroquímica, rugosidad química, anodización, y sellado de silicato y similares. Si la superficie se rugosifica, la rugosidad media (Ra) se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 0,8 μm , y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,4 μm . El espesor preferido de la lámina de aluminio se encuentra en el intervalo de aproximadamente 0,005 pulgadas a aproximadamente 0,020 pulgadas. El sustrato preferido es aluminio electroquímicamente granulado y anodizado, tal como el comúnmente utilizado para placas de impresión litográfica.
- 40 El tamaño de poro anódico para la anodización de ácido sulfúrico típicamente es menor que 20 nm mientras que el tamaño de poro anódico para la anodización de ácido fosfórico típicamente es mayor que 30 nm. El uso de sustratos de poros anódicos grandes que son ácido fosfórico anodizado se prefiere sobre los sustratos de ácido sulfúrico anodizado. También se pueden utilizar otros métodos de anodización convencionales en la preparación del sustrato anodizado de la presente invención, que incluye en particular aquéllos que producen un tamaño de poro anódico más grande que el tamaño de poro anódico producido por la anodización de ácido sulfúrico.
- 45 El agente ligante polimérico se puede aplicar sobre el sustrato como una solución o dispersión en el líquido de recubrimiento de la capa de formación de imagen por medio de un método de recubrimiento adecuado. Es ilustrativa de tal método la disolución del copolímero de injerto en un disolvente orgánico inmiscible en agua, la dispersión de la solución resultante en un medio acuoso, la aplicación de la dispersión resultante sobre un sustrato y después de eso la eliminación del disolvente por evaporación. Después de un secado apropiado, el peso de recubrimiento de la capa se encuentra preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5,0 g/m^2 , y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 2,5 g/m^2 .
- 50 Preferiblemente, la formación de imágenes se lleva a cabo por el uso de radiación infrarroja y un absorbedor de radiación para la absorción de la radiación IR. Sin embargo, también se puede utilizar la formación de imágenes por UV y láser visible junto con un absorbedor de radiación apropiado. En consecuencia, la composición capaz de formar imágenes utilizada en la presente invención puede comprender además un absorbedor de radiación, que
- 55

puede servir como un sensibilizador para promover la polimerización o como un material que es capaz de convertir la radiación electromagnética en calor.

El elemento capaz de formar imágenes puede comprender además una capa superpuesta. Una función posible de la capa superpuesta es la de servir como una capa de barrera de oxígeno por comprender un compuesto impermeable al oxígeno. El término "compuesto impermeable al oxígeno" pretende significar un compuesto que impide la difusión de oxígeno de la atmósfera hacia la capa durante la vida útil de los radicales generados por la exposición a IR. La capa superpuesta debe ser soluble, dispersable o por lo menos permeable al dispositivo de revelado. Otras funciones posibles de una capa superpuesta incluyen:

- 5 (1) evitar el daño, tal como rayas, de la capa de superficie durante la manipulación previa a la exposición a modo de imagen;
- 10 (2) evitar el daño a la superficie de las áreas expuestas a modo de imagen, por ejemplo, por sobreexposición lo que puede dar lugar a una ablación parcial; y
- (3) para facilitar su capacidad de revelado de las áreas no expuestas.

Preferiblemente, el paso de la exposición a modo de imagen del método de la invención se lleva a cabo con radiación en el intervalo de aproximadamente 300 a aproximadamente 1400 nm, preferiblemente aproximadamente 350 a aproximadamente 900 nm.

Preferiblemente, el revelado con revelador acuoso no implica un paso de revelado separado. La placa de impresión se puede montar directamente en prensa, en donde las áreas no expuestas se eliminan por medio de la solución fuente y/o tinta, lo que de ese modo evita un paso de revelado separado. Se observa que las placas diseñadas para el revelado en prensa también se pueden revelar con un proceso convencional por el uso de un revelador acuoso adecuado. Las placas reveladas en esta invención incluyen placas de impresión revelables en prensa al igual que placas que están destinadas a otros procesos de revelado.

La composición revelador acuoso depende de la naturaleza de la copolímero de injerto. Los componentes comunes de los reveladores acuosos incluyen tensioactivos, agentes quelantes, tales como sales de ácido etilendiaminotetraacético, disolventes orgánicos, tales como alcohol de bencilo, y componentes alcalinos, tales como, metasilicatos inorgánicos, metasilicatos orgánicos, hidróxidos y bicarbonatos. El pH del revelador acuoso preferiblemente se encuentra dentro de aproximadamente 5 a aproximadamente 14, dependiendo de la naturaleza de la copolímero de injerto.

Después del revelado, se puede utilizar de manera opcional un horneado para aumentar la vida de la prensa.

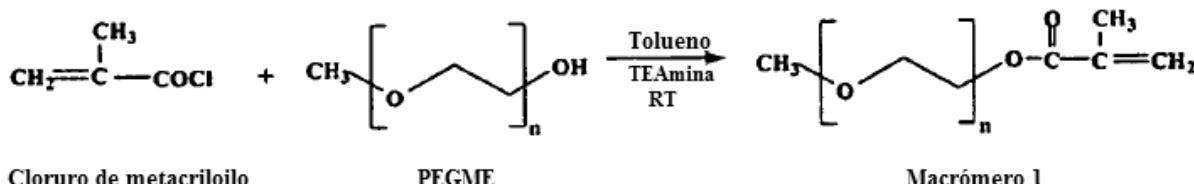
30 Además de la capa capaz de formar imágenes de manera térmica, el elemento capaz de formar imágenes de manera térmica puede tener capas adicionales, tal como una capa subyacente. Las funciones posibles de una capa subyacente incluyen:

- (1) mejorar la capacidad de revelado de las áreas no expuestas a modo de imagen; y
- (2) actuar como capa de aislamiento térmico para las áreas expuestas a modo de imagen.

35 Tal capa polimérica de aislamiento térmico evita de otro modo una rápida disipación de calor, por ejemplo, a través del sustrato de aluminio conductor del calor. Esto permite una formación de imágenes térmica más eficaz a lo largo de la capa capaz de formar imágenes de manera térmica, en particular en las secciones inferiores. De acuerdo con estas funciones, la capa subyacente debe ser soluble o por lo menos dispersable en el dispositivo de revelado y, preferiblemente, tiene un coeficiente de conductividad térmica relativamente bajo.

40 La invención se describe en forma adicional en los siguientes ejemplos, que tienen por objeto ser ilustrativos y no limitativos.

Ejemplo 1: Síntesis del Macrómero 1



45 Se cargó tolueno (266 g) en un matraz de 500 ml, seguido de la adición de poli (éter monometílico de etilenglicol) (80 g) (Mn 2000) y cloruro de metacrililo (4,2 g) en una atmósfera de N₂. Posteriormente, se añadió trietilamina (4,52 g)

durante un periodo de 20 minutos, mientras se mantuvo la temperatura de reacción a 30°C. Después de unas 2 horas adicionales, se elevó la temperatura de la mezcla de reacción a 50°C y se mantuvo a esa temperatura durante unas 2 horas adicionales. Posteriormente, se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se filtró para eliminar la sal de clorhidrato de trietilamina, que se obtuvo en la cantidad teórica. Se añadió éter de petróleo al filtrado para precipitar el Macrómero 1, que se recolectó por medio de filtración y se secó en un horno de vacío a temperatura ambiente. La reacción se muestra en el esquema anterior. Preferiblemente, el valor promedio de n es aproximadamente 45.

5 Ejemplo 2: Síntesis del Copolímero de injerto 1

10 Se cargaron el Macrómero 1 (7,5 g), agua (48 g) y 1-propanol (192 g) en un matraz de 500 ml, que se calentó a 80°C. Se mezclaron estireno (66,9 g) y azobisisobutironitrilo (0,48 g) (Vazo-64, de DuPont de Nemours Co) en un vaso de precipitados separado y se añadió parte de esta solución (12 g) a la solución de macrómero, que se volvió opaca en aproximadamente 10 minutos. Posteriormente, se añadió la solución restante durante un período de 30 minutos. Después de 3 horas adicionales, la conversión al Copolímero de injerto 1 fue de aproximadamente 97% sobre la base de la determinación del porcentaje de no volátiles. Proporción de peso de estireno: el Macrómero 1 fue 15 aproximadamente 90:10 en el Copolímero de injerto 1.

Ejemplo 3: Preparación de una placa de impresión revelable en prensa

En un cepillo granulado y un sustrato de aluminio de ácido fosfórico anodizado que ha sido sustituido por ácido poliacrílico, se aplicó la solución descrita en la Tabla 1 para proporcionar un peso de recubrimiento seco de 2 g/m².

Tabla 1. Composición del Ejemplo 3 (formulaciones en partes en peso)

Componente	Partes en peso
	Porcentaje
Producto de reacción de DESMODUR® N100 con acrilato de hidroxietilo y triacrilato de pentaeritritol	3,74
Copolímero de injerto 1	3,53
Sartomer 355 ¹	0,78
2-(4-metoxifenil)-4,6- bis(triclorometil)-2-triazina	0,42
Ácido anilino-N,N-diacético	0,23
Tinte IR ²	0,09
Byk 307 ³	0,02
n-Propanol	72,95
Agua	18,24

20 ¹ Sartomer 355 es un monómero acrílico multifuncional disponible a través de Sartomer Co., Inc.

² El tinte IR es 2-[242-feniltio-3-[(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-indol-2-ilideno) etilideno]-1-ciclohexen-1-il]etenil]-1,3,3-trimetil-3H-cloruro de indolio.

³ Byk 307 es un polisiloxano modificado disponible a través de Byk Chemie.

25 Luego se sobrerrecubrió el recubrimiento resultante con una solución de alcohol polivinílico (5,26 partes) y polivinilimidazol (0,93 partes) en isopropanol (3,94 partes) y agua (89,87 partes) para proporcionar un peso de recubrimiento seco de 2 g/m². Se reflejó la placa resultante en un Creo Trendsetter 3244x a 250 mJ/cm² y luego se montó directamente en una prensa AB Dick. La placa imprimió más de 500 copias de impresiones de buena calidad. Se reflejó una segunda placa con un marco de vacío Olec (bombilla de 5 kW) para 12 unidades a intensidad media. Se montó la placa en una prensa AB Dick y resultaron más de 500 copias de buena calidad.

30 Ejemplo 4: Preparación de una placa de impresión revelable en prensa sensible a UV

Se repitió el Ejemplo 3 excepto que se eliminó el tinte IR y no se aplicó sobrerrecubrimiento. Se reflejó la placa resultante con un marco de vacío Olec (bombilla de 5 kW) para 6 unidades a intensidad media. Se montó la placa en una prensa AB Dick y resultaron más de 300 copias de buena calidad.

Ejemplo 5: Preparación de una placa de impresión revelable en prensa sensible a la luz visible

35 En un cepillo granulado y un sustrato de aluminio de ácido fosfórico anodizado que ha sido sustituido por ácido

poliacrílico, se aplicó la solución descrita en la Tabla 2 para proporcionar un peso de recubrimiento seco de 1,3 g/m².

Tabla 2. Composición del Ejemplo 5 (formulación en partes en peso)

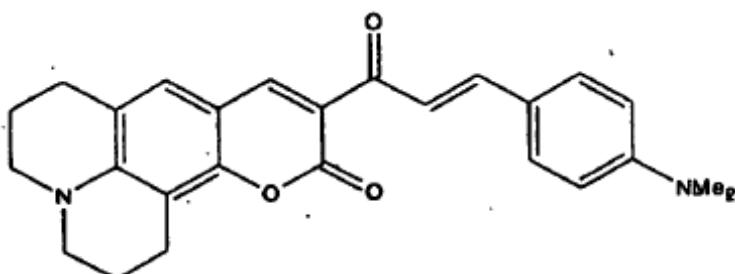
Componente	Partes en peso
	Porcentaje
Producto de reacción de DESMODUR®	2,44
N100 con acrilato de hidroxietilo y triacrilato de pentaeritritol	
Copolímero de injerto 1	2,22
Sartomer 355 ¹	0,51
Cloruro de difenilyodonio ²	0,29
Ácido anilino-N,N-diacético	0,23
Cetocumaria 93 ⁴	0,06
Byk 307 ³	0,02
n-Propanol	75,38
Aqua	18,85

¹ Sartomer 355 es un monómero acrílico multifuncional disponible a través de Sartomer Co., Inc.

² Cloruro de difenilyodonio de Aldrich.

5 ³ Byk 307 es un polisiloxano modificado disponible a través de Byk Chemie.

⁴ Cetocumaria 93 tiene la siguiente estructura:



Luego se sobre recubrió el recubrimiento resultante de acuerdo con lo descrito en el Ejemplo 3 para proporcionar un peso de recubrimiento seco de 2 g/m². Se reflejó la placa resultante en un Simulador Solar Oriel de 1000 W modelo #81291 (Oriel Instruments, Stratford, CT) equipada con un filtro de ejecución 530 durante 5 segundos a 4 mW/cm².

10 Se procesó la placa en una piletta con agua y una solución de 30% Varn 142W/30% Varn Par, luego se montó directamente en una prensa AB Dick. La placa imprimió más de 500 copias de impresiones de buena calidad.

Ejemplo 6: Síntesis del Copolímero de injerto 2:

15 Se cargaron agua desionizada (314,8 g) y dodecilsulfato de sodio (2,0 g) en un matraz de 4 bocas de un litro bajo atmósfera de nitrógeno y se calentaron a 70°C. Se añadieron una premezcla de persulfato de amonio (0,65 g) y agua desionizada (20 g) a 70°C en 15 minutos. Se añadieron una premezcla de estireno (79,5 g), el Macrómero 1 (10 g) y ácido acrílico (7,9 g) en 3 horas a 70°C. Una hora y media más tarde, se halló que los % de no volátiles fueron de 22,5% frente a 23% (teórico). Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente con agua. Se añadió una solución de hidróxido de amonio (8 g) a temperatura ambiente para estabilizar el látex.

20 Ejemplo 7: Preparación de una placa de impresión sensible a IR

Se repitió el Ejemplo 3 excepto que no se aplicó sobre recubrimiento y se reemplazó el Copolímero de injerto 1 por el Copolímero de injerto 2 para ilustrar el efecto del número de ácido ligante. La Figura 1 muestra un análisis de escaneo de microscopio electrónico ('SEM') del recubrimiento resultante. De acuerdo con lo mostrado en la Figura 1, el recubrimiento comprende partículas separadas. El diámetro de las partículas es hasta aproximadamente 60 nm.

Se reflejó la placa resultante en un Creo Trendsetter 3244x a 496 mJ/cm² y luego se montó en una prensa Komori. Luego se trató la placa con un limpiador de placa líquido Prisco. La placa imprimió más de 27.500 copias de impresiones de buena calidad.

Ejemplo 8: Síntesis del Copolímero de injerto 3

- 5 Se cargaron el Macrómero 1(7,5 g), agua (48 g) y 1-propanol (192 g) en un matraz de 500 ml, que se calentó a 80°C. Se añadieron metacrilato de alilo (66,9 g) y Vazo-64 (0,48 g) de manera lenta. Dentro de los diez minutos de la adición de este monómero, se produjo la gelificación de la mezcla de reacción. Por lo tanto, se descartó la mezcla de reacción y se modificó el procedimiento de la siguiente manera a continuación.
- 10 Se cargaron 2-Butanona (384,1 g) y el Macrómero 1 (4,25 g) en un matraz de 4 bocas de un litro bajo atmósfera de nitrógeno y se calentaron a 80°C. Se añadieron una premezcla de metacrilato de alilo (38,0 g) y Vazo-64 (0,3 g) a 80°C en 90 minutos. Después de que se completó la adición, se añadió unos 0,13 gramos adicionales de Vazo-64. Después de eso se añadieron dos dosis adicionales de Vazo-64 de 0,13 cada una. La conversión de polímero sobre la base de los % de no volátiles fue de 90%. Proporción de peso de metacrilato de alilo: el Macrómero 1 fue aproximadamente 90:10 en el Copolímero de injerto 3.
- 15 Se precipitó la solución de resina en forma de polvo por el uso de hexano (1200 g) y se agitó a 3000 RPM por el uso de un mezclador de alto cizallamiento durante 15 a 20 minutos. Luego se filtró la solución y se secó el producto a temperatura ambiente.

Ejemplo 9: Preparación de una placa de impresión revelable en prensa sensible a IR (no se incluye dentro de las reivindicaciones)

- 20 Se repitió el Ejemplo 3 excepto que se reemplazó el Copolímero de injerto 1 por el Copolímero de injerto 3 y no se aplicó sobrerecubrimiento. La Figura 2 muestra un análisis SEM del recubrimiento resultante. De acuerdo con lo mostrado en la Figura 2, el recubrimiento no comprende partículas separadas.

Se reflejó la placa resultante en un Creo Trendsetter 3244x a 496 mJ/cm² y luego se montó directamente en una prensa AB Dick. La placa imprimió más de 1000 copias de impresiones de buena calidad.

- 25 Otra placa, preparada en consecuencia, y reflejada en el Creo Trendsetter a 361 mJ/cm², se montó en una prensa Komori equipada con una manta dura y el uso de tinta Equinox. La placa imprimió más de 40.000 copias de impresiones de buena calidad.

Ejemplo 10: Preparación de una placa de impresión revelable en prensa sensible a IR

- 30 Se repitió el Ejemplo 3 excepto que el sustrato de cepillo granulado se reemplazó por un sustrato granulado de manera electroquímica con la capa de óxido anódico sellada por el ácido fosfónico de polivinilo.

Se reflejó la placa resultante en un Creo Trendsetter 3244x a 250 mJ/cm² y luego se montó directamente en una prensa AB Dick. La placa imprimió más de 500 copias de impresiones de buena calidad.

Ejemplo 11: Síntesis del Copolímero de injerto 4

- 35 Se cargaron el Macrómero 1 (20 g de una solución acuosa al 50%), obtenido de Aldrich y utilizado tal como se recibió, agua (50 g) y 1-propanol (240 g) en un matraz de 1000 ml, que se calentó a 80°C. Se mezclaron el Metacrilato de metilo (89,4 g) y Vazo-64 (0,65 g) en un vaso de precipitados separado y se añadió parte de esta solución (12 g) a la solución de macrómero, que se volvió opaca en aproximadamente 10 minutos. Posteriormente, se añadió la solución restante durante un período de 90 minutos. Después de 3 horas adicionales, la conversión al Copolímero de injerto 4 fue de aproximadamente 97% sobre la base de la determinación del porcentaje de no volátiles. Proporción de peso de metacrilato de metilo: el Macrómero 1 fue aproximadamente 90:10 en el Copolímero de injerto 4.

- 45 En un procedimiento alternativo, se cargó una solución de Macrómero 1 (7,5 g), disuelta en una mezcla de agua (48 g) y 1-propanol (192 g) en un matraz de 500 ml, que se calentó a 80°C. Se mezclaron metacrilato de metilo (66,9 g) y Vazo-64 (0,48 g) en un vaso de precipitados separado y se añadió parte de esta solución (12 g) a la solución de macrómero, que se volvió opaca en aproximadamente 10 minutos. Posteriormente, se añadió la solución restante durante un período de 30 minutos. Después de 3 horas adicionales, la conversión al Copolímero de injerto 4 fue de aproximadamente 97% sobre la base de la determinación del porcentaje de no volátiles. Proporción de peso de metacrilato de metilo: el Macrómero 1 fue aproximadamente 90:10 en el Copolímero de injerto.

Ejemplo 12: Preparación de una placa de impresión sensible a IR (no se incluye dentro de las reivindicaciones)

- 50 Se repitió el Ejemplo 3 excepto que se reemplazó el Copolímero de injerto 1 por el Copolímero de injerto 4, preparado a partir del Macrómero 1 obtenido de Aldrich. La Figura 3 muestra un análisis SEM del recubrimiento resultante. De acuerdo con lo mostrado en la Figura 3, el recubrimiento no comprende partículas separadas.

Se reflejó la placa resultante en un Creo Trendsetter 3244x a 100 mJ/cm² y luego se montó directamente en una prensa AB Dick. Sin embargo, el uso de Copolímero de injerto 4 en sí mismo no proporcionó una diferenciación suficiente para la capacidad de revelado de las áreas no expuestas y la durabilidad de las áreas expuestas de la imagen.

5 Ejemplo 13: Síntesis del Copolímero de injerto 5

Se cargaron el Macrómero 1 (7.0 g), agua desionizada (60 g) y n-propanol (240 g) en un matraz de 1 litro y se calentaron a 83°C. En un vaso de precipitados separado, se mezclaron de manera conjunta estireno (92,4 g) y Vazo-64 (0,65 g). Se añadió parte de esta mezcla (12 g) y 30 minutos después se añadió la solución restante en dos horas. Después de 3 horas adicionales, la conversión al Copolímero de injerto 5 fue de aproximadamente 97% sobre la base de la determinación del porcentaje de no volátiles. Proporción de peso de estireno: el Macrómero 1 fue 93:7.

10 Ejemplo 14: Preparación de una placa de impresión revelable en prensa sensible a IR

Se repitió el Ejemplo 3 excepto que se reemplazó el Copolímero de injerto 1 por el Copolímero de injerto 5 y no se aplicó sobrerecubrimiento.

15 Se reflejó la placa resultante en un Creo Trendsetter 3244x a 250 mJ/cm² y luego se montó directamente en una prensa AB Dick. La placa imprimió más de 400 copias de impresiones de buena calidad.

Ejemplo 15: Síntesis del Macrómero 2

20 Se cargó tolueno (25 g) en un matraz de 500 ml, equipado con un separador Dean Stark lleno de tolueno, seguido de la adición de polietilenglicol, éter monometílico (PEGME) (225 g), Mn 2000, en una atmósfera de N₂. Se calentó la mezcla de reacción a 110°C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas para eliminar cualquier rastro de agua por medio de destilación azeotrópica. Posteriormente, se enfrió la mezcla a 70°C y se añadió dilaurato de dibutilestaño (0,225 g), seguido de la adición de m-isopropenil- α , isocianato de α -dimetilbencilo (23,6 g) (m-TMI, de Cytec Industries, West Patterson, N.J.) durante un periodo de 30 minutos a 70°C. Después de unas 2 horas adicionales a 70°C, se completó la reacción, de acuerdo con lo evidenciado por la desaparición del grupo NCO, de acuerdo con lo determinado por medio de titulación y análisis FT-IR. Posteriormente, se vertió la solución en una bandeja de cristal, lo que dio lugar a un material sólido ceroso después de 1 día. Se disolvió este material en metil etil cetona (300 g), seguido de la adición de éter de petróleo (2000 g), lo que dio lugar a la precipitación del Macrómero 2 sólido, que se recolectó por medio de filtración y se secó en un horno de vacío a temperatura ambiente.

Ejemplo 16: Síntesis del Copolímero de injerto 6

30 Se cargaron el Macrómero 2 (7,5 g), agua (48 g) y 1-propanol (192 g) en un matraz de 500 ml, que se calentó a 80°C. Se mezclaron estireno (66,9 g) y Vazo-64 (0,48 g) en un vaso de precipitados separado y se añadió parte de esta solución (12 g) a la solución de macrómero, que se volvió opaca en aproximadamente 10 minutos. Posteriormente, se añadió la solución restante durante un período de 30 minutos. Después de 3 horas adicionales, la conversión al Copolímero de injerto 6 fue de aproximadamente 97% sobre la base de la determinación de los % de no volátiles. Proporción de peso de estireno: el Macrómero 2 fue aproximadamente 90:10 en el Copolímero de injerto 6.

Ejemplo 17: Preparación de una placa de impresión revelable en prensa sensible a IR

Se repitió el Ejemplo 3 excepto que se reemplazó el Copolímero de injerto 1 por el Copolímero de injerto 6.

40 Se reflejó la placa resultante en un Creo Trendsetter 3244x a 100 mJ/cm² y luego se montó directamente en una prensa AB Dick. La placa imprimió más de 500 copias de impresiones de buena calidad.

Ejemplo 18: Preparación de una placa de impresión revelable en prensa sensible a IR sin sobrerecubrimiento

Se repitió el Ejemplo 3 excepto que no se aplicó el sobrerecubrimiento. La Figura 4 muestra un análisis SEM del recubrimiento resultante. De acuerdo con lo mostrado en la Figura 4, el recubrimiento comprende partículas separadas. El diámetro de las partículas es hasta aproximadamente 100 a 200 nm.

45 Se reflejó la placa resultante en un Creo Trendsetter 3244x a 250 mJ/cm² y luego se montó directamente en una prensa AB Dick. La placa imprimió más de 600 copias de impresiones de buena calidad.

Ejemplo 19: Preparación de una placa de impresión revelable en prensa

50 Se repitió el Ejemplo 7 excepto que el Copolímero de injerto 2 se reemplazó por una combinación del copolímero de injerto 1 (3,35 partes en peso) y el Copolímero de injerto 2 (0,18 partes en peso). La Figura 5 muestra un análisis SEM del recubrimiento resultante. De acuerdo con lo mostrado en la Figura 5, el recubrimiento comprende partículas separadas. El diámetro de las partículas es hasta aproximadamente 100 a 200 nm.

Se reflejó la placa resultante en un Creo Trendsetter 3244x a 496 mJ/cm² y luego se montó en una prensa AB Dick. La placa imprimió más de 1.000 copias de impresiones de buena calidad.

Otra placa, preparada y en consecuencia reflejada, se montó en una prensa Komori equipada con una manta dura y el uso de tinta Equinox. La placa imprimió más de 30.000 copias de impresiones de buena calidad.

5 Ejemplo Comparativo 1: Preparación de una placa de impresión revelable en prensa sensible a IR sin generador de radicales libres

Ejemplo 18 se repitió excepto que se omitió 2-(4-metoxifenil)-4,6-bis(triclorometil)-2-triazina en el recubrimiento fotopolimerizable.

10 Se reflejó la placa resultante en un Creo Trendsetter 3244x a 250 mJ/cm² y luego se montó directamente en una prensa AB Dick. Se lavó por completo el recubrimiento y no resultaron impresiones ya que no hubo ninguna imagen en la placa.

Si bien la presente invención se ha descrito en conexión con realizaciones representativas específicas, se debe comprender que se pueden realizar diversos cambios, sustituciones y alteraciones a las realizaciones reveladas sin apartarse del alcance de la invención de acuerdo con lo establecido en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una placa de impresión litográfica de trabajo negativo que comprende (a) un sustrato y (b) aplicada al sustrato una capa de trabajo negativo que comprende
una composición polimerizable que comprende
5 (i) un compuesto polimerizable, y
(ii) un agente ligante polimérico;
en donde el agente ligante polimérico comprende segmentos de óxido de polietileno y se selecciona de por lo menos un copolímero de injerto que comprende un polímero de cadena principal y cadenas laterales de óxido de polietileno, un copolímero en bloque que tiene por lo menos un bloque de óxido de polietileno y por lo menos un bloque de óxido de no polietileno, y una combinación de los mismos;
10 en donde los segmentos de óxido de polietileno de las cadenas laterales de óxido de polietileno o el bloque de óxido de polietileno tienen un peso molecular promedio en número que varía de 500 a 10.000;
en donde la composición polimerizable comprende partículas separadas del agente ligante polimérico que se encuentran suspendidas en la composición polimerizable; y en donde la proporción de peso del compuesto polimerizable y el agente ligante polimérico varía de 5:95 a 95:5.
15
2. La placa de impresión litográfica de trabajo negativo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las partículas separadas se encuentran caracterizadas por un diámetro en el intervalo de 60 nm a 300 nm.
3. La placa de impresión litográfica de trabajo negativo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el agente ligante polimérico es un copolímero de injerto, en donde los segmentos de óxido de polietileno del mismo se encuentran presentes en una cantidad que varía de 0,5 a 60 % en peso.
20
4. Un método para la formación de imágenes de un placa de impresión litográfica de acuerdo con lo definido en la reivindicación 1, que comprende la exposición a modo de imagen de, la capa de trabajo negativo a radiación ultravioleta, visible, o infrarroja; y el revelado de la capa de trabajo negativo.
5. El método de acuerdo con las reivindicaciones 4, en donde la composición polimerizable comprende un absorbedor de radiación para la absorción de la radiación IR y el paso de la exposición a modo de imagen se lleva a cabo con radiación infrarroja que utiliza un láser infrarrojo.
25
6. El método de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en donde el paso de revelado se realiza en prensa.
7. Un método para la preparación de una placa de impresión litográfica de acuerdo con lo definido en la reivindicación 1 que comprende: el suministro de un sustrato; y el recubrimiento sobre el sustrato de una capa de trabajo negativo que comprende una composición polimerizable de acuerdo con lo definido en cualquiera de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3.
30

Figura 1

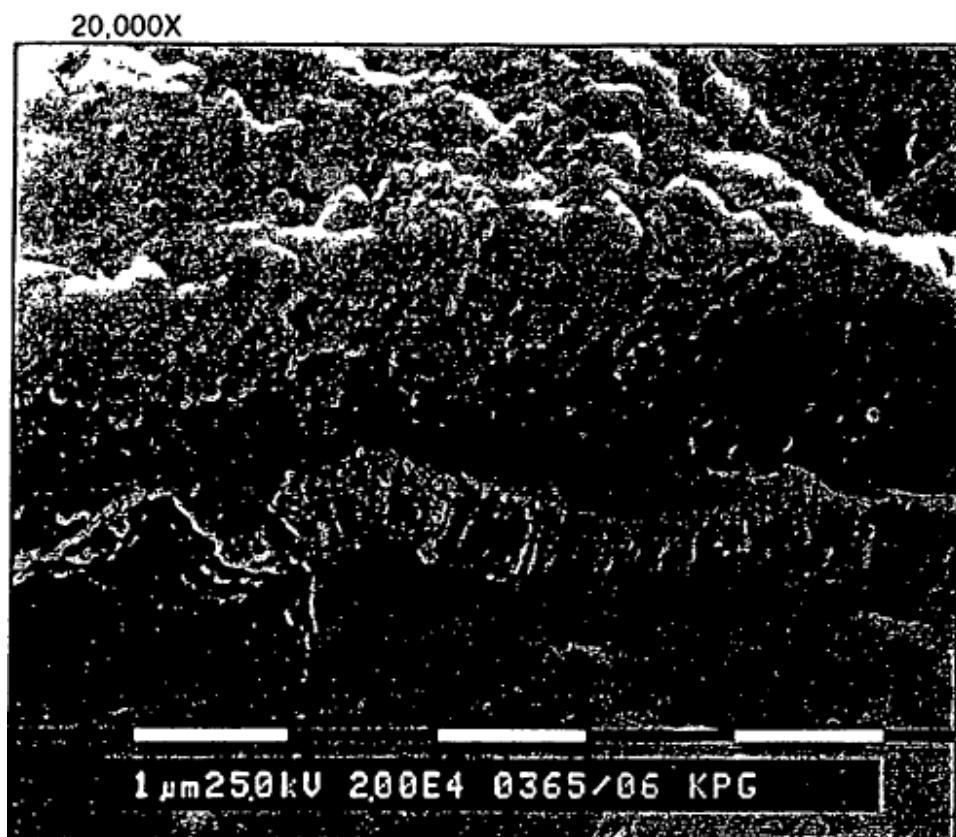


Figura 2



Figura 3



Figura 4

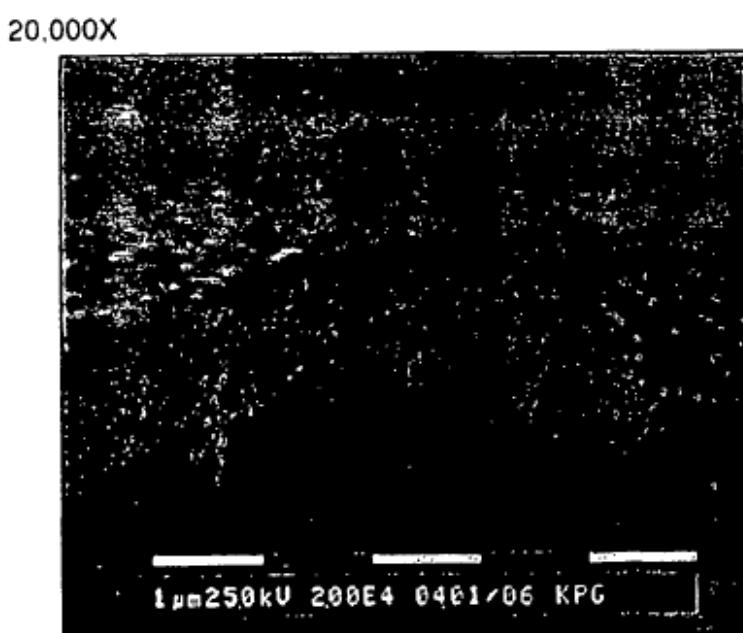


Figura 5

