



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

**(11) PI 0719227-4 B1**

**(22) Data do Depósito:** 10/10/2007

**(45) Data de Concessão:** 29/05/2018



---

**(54) Título:** PRECURSOR DE PLACA DE IMPRESSÃO LITOGRAFICA DE OPERAÇÃO EM NEGATIVO SENSÍVEL AO CALOR E MÉTODOS PARA PRODUZIR A PLACA DE IMPRESSÃO.

**(51) Int.Cl.:** B41C 1/10; B41M 5/36

**(30) Prioridade Unionista:** 17/10/2006 EP 06122423.4, 20/10/2006 US 60/862,291

**(73) Titular(es):** AGFA NV

**(72) Inventor(es):** PAUL CALLANT; HIERONYMUS ANDRIESSEN; ALEXANDER WILLIAMSON

**PRECURSOR DE PLACA DE IMPRESSÃO LITOGRAFICA DE OPERAÇÃO**  
**EM NEGATIVO SENSÍVEL AO CALOR E MÉTODOS PARA PRODUZIR A**  
**PLACA DE IMPRESSÃO**

Campo da Invenção

- 5           Refere-se a presente invenção a um precursor de placa de impressão litográfica de operação em negativo sensível ao calor.

Antecedentes da Invenção

- As prensas de impressão litográfica utilizam a chamada mestra de impressão, tal como uma placa para impressão que é montada em um cilindro da impressora. A mestra carrega uma imagem litográfica na sua superfície e é obtida uma impressão pela aplicação de tinta à dita imagem e então transferindo-se a tinta da mestra para um material receptor, o qual é tipicamente papel.
- 10           Na impressão litográfica convencional, chamada "úmida", tinta, bem como uma solução de fonte aquosa (também chamada líquido de umedecimento) são fornecidas à imagem litográfica, a qual consiste de áreas oleofílicas (ou hidrófobas, isto é, aceitadoras de tinta, repulso-
- 15           ras de água), bem como áreas hidrófilas (ou oleóforas, isto é, aceitadoras de água, repulsoras de tinta). Na chamada impressão driográfica, a imagem litográfica consiste de áreas aceitadoras de tinta e contrárias a
- 20           tinta (repulsora de tinta) e durante a impressão driográfica, somente tinta é aplicada à mestra.
- 25

As mestras de impressão são, de um modo geral, obtidas pela exposição no sentido de imagem e processa-

mento de um material de formação de imagem chamado precursor de placa. Adicionalmente às placas fotossensíveis, chamadas pré-sensibilizadas, amplamente conhecidas que são adequadas para exposição por contacto UV  
5 através de uma máscara de película, também precursores de placa de impressão sensível ao calor tornaram-se muito populares no final de 1990. Esses materiais térmicos oferecem a vantagem de estabilidade à luz do dia e são especialmente usados no chamado método computa-  
10 dor-para-placa, em que o precursor de placa é diretamente exposto, isto é, sem o uso de uma máscara de película. O material é exposto ao calor ou a luz infravermelha e o calor gerado dispara um processo (físico-) químico, tal como ablação, polimerização, insolubiliza-  
15 ção por reticulação de um polímero, sensibilização induzida por calor, ou por coagulação de partículas de um látex de polímero termoplástico.

As placas térmicas mais populares formam uma imagem por uma diferença de solubilidade induzida por  
20 calor em um revelador alcalino entre áreas expostas e não-expostas do revestimento. O revestimento tipicamente compreende um aglutinante oleofílico, por exemplo, uma resina fenólica, no qual a velocidade de dissolução no revelador é ou reduzida (trabalho negativo)  
25 ou aumentada (trabalho positivo), pela exposição no sentido da imagem. Durante o processamento, o diferencial de solubilidade conduz à remoção das áreas de não-imagem (não-impressas) do revestimento, revelando assim

o suporte hidrófilo, enquanto as áreas de imagem (impressas) permanecem no suporte. Exemplos típicos dessas placas encontram-se descritos, por exemplo, em EP-A 625728, 823327, 825927, 864420, 894622 e 901902. Concretizações de trabalho negativo desses materiais térmicos requerem freqüentemente uma etapa de preaquecimento entre a exposição e a revelação, tal como descrito, por exemplo, em EP-A 625.728.

Os precursores de placa de trabalho negativo que não requerem uma etapa de preaquecimento podem conter uma camada de registro de imagem que opera coalescência de partículas induzida por calor de um látex de polímero termoplástico, tal como descrito, por exemplo, em EP-As 770 494, 770 495, 770 496 e 770 497. Estas patentes expõem um método para produzir uma placa de impressão litográfica que compreende as etapas de: (1) exposição no sentido de imagem de um elemento de formação de imagem que compreende partículas dispersadas de polímero termoplástico hidrófobo em um aglutinante hidrófilo e um composto capaz de converter luz em calor, (2) e revelar o elemento exposto no sentido da imagem pela aplicação de fonte e/ou tinta.

A EP-A 1 342 568 descreve um método para produzir uma placa de impressão litográfica que compreende as etapas de (1) expor no sentido da imagem um elemento de formação de imagem que compreende partículas de polímero termoplástico hidrófobas dispersas em um ligante hidrófilo e um composto capaz de converter luz em calor

e (2) revelar o elemento exposto no sentido de imagem pela aplicação de uma solução de goma, removendo deste modo áreas não expostas do revestimento e partir do suporte.

5           A WO2006/037716 descreve um método para preparar a placa de impressão litográfica que compreende as etapas de (1) expor no sentido da imagem um elemento de formação de imagem que compreende partículas de polímero termoplástico hidrófobas dispersas em um ligante hidró-  
10           filo e um composto capaz de converter luz em calor e (2) revelar o elemento exposto no sentido da imagem pela aplicação de uma solução de goma, removendo desse modo as áreas não expostas do revestimento a partir do suporte, em que as ditas partículas de polímero termoplástico são dotadas de uma dimensão de partícula média  
15           situada entre 40 nm e 63 nm e em que a quantidade das partículas de polímero termoplástico hidrófobas é maior do que 70% e menor do que 85%, em peso, em relação à camada de registro de imagem.

20           A EP-A 1 614 538 descreve um precursor de placa de impressão litográfica de operação em negativo que compreende um suporte dotado de uma superfície hidrófila ou que é provida de uma camada hidrófila e um revestimento proporcionado na mesma, com o revestimento com-  
25           preendendo uma camada de registro de imagem que compreende partículas de polímero termoplástico hidrófobas e um ligante hidrófilo, em que as ditas partículas de polímero termoplástico hidrófobas têm uma dimensão de

partícula média situada na faixa de 45 nm a 63 nm e em que a quantidade das partículas de polímero termoplástico hidrófobas na camada de registro de imagem é pelo menos 70%, em peso, em relação à camada de registro de  
5 imagem.

A EP-A 1 614 539 e EP-A 1 614 540 descrevem um método para produzir uma placa de impressão litográfica que compreende as etapas de (1) expor no sentido da imagem um elemento de formação de imagem tal como exposto em EP-A 1 614 538 e (2) revelar o elemento exposto no sentido da imagem pela aplicação de uma solução alcalina, aquosa.  
10

Um primeiro problema associado com placas de impressão de operação em negativo que operam de acordo com o mecanismo de coalescência de látex induzida por calor é a remoção completa das áreas não expostas durante a etapa de revelação (isto é, limpeza). Uma limpeza insuficiente pode resultar em tonalização na prensa, isto é, uma tendência aumentada indesejável de aceitação de tinta nas áreas de não-imagem. Este problema de limpeza tende a tornar-se pior quando o diâmetro de partícula das partículas termoplásticas usadas na placa de impressão diminui, tal como mencionado em EP-As 1 614 538, 1 614 539, 1 614 540 e WO2006/037716.  
15  
20

25 Uma diminuição do diâmetro de partícula das partículas termoplásticas hidrófobas na camada de formação de imagem pode, entretanto, aumentar ainda mais a sensibilidade do precursor de placa de impressão. A

sensibilidade mais baixa das placas de impressão de operação em negativo que operam de acordo com o mecanismo de coalescência de látex induzida por calor é um segundo problema a ser solucionado. Um precursor de placa  
5 de impressão caracterizado por uma baixa sensibilidade necessita de um tempo de exposição mais longo e, portanto, resulta em um rendimento mais baixo (isto é, número de precursores de placas de impressão mais baixo que podem ser expostas em um determinado intervalo de  
10 tempo).

De acordo com a EP-A 06 114 473 não publicado (depositado em 24-05-2006) obtém-se uma boa limpeza mesmo com precursores de placas de impressão que compreendem partículas termoplásticas dotadas de um diâmetro  
15 de partícula menor do que 40 nm, quando a quantidade de pigmento absorvedor de luz infravermelha, sem levar em consideração um contra-íon opcional, é maior do que 0,80 mg por m<sup>2</sup> da superfície total das partículas hidrófobas.

20 De acordo com o EP-A 06 114 475 não-publicado (depositado em 24-05-2006) obtém-se uma boa limpeza quando a dita quantidade de pigmento absorvedor de luz infravermelha é maior do que 0,70 mg por m<sup>2</sup> da superfície total das partículas hidrófobas, quando o precursor  
25 é revelado em um revelador alcalino. Uma possível desvantagem desta invenção pode ser uma absorção excessivamente elevada de luz infravermelha pelo revestimento, devido à quantidade elevada de corante absorvedor de

luz infravermelha presente na camada de gravação de imagem, resultando em uma baixa sensibilidade.

Para possibilitar uma inspeção visual da imagem exposta na placa de impressão, depois da exposição e

5 processamento do precursor, corantes são freqüentemente adicionados ao revestimento do precursor. Depois da remoção das áreas não expostas do dito revestimento pelo processamento, os corantes nas áreas expostas proporcionam uma imagem visual. Os ditos corantes podem ser

10 pigmentos ou tintas. O precursor de placa de impressão litográfica usado no método de produção da placa de impressão descrita no WO2006/037716 compreende preferentemente um pigmento, com maior preferência um pigmento dotado de uma superfície hidrófila h. O EP 1 524 112

15 descreve um precursor de placa de impressão litográfica que compreende uma camada de contraste, em que a dita camada de contraste compreende um corante capaz de proporcionar uma imagem visível depois de exposição e revelação do precursor e em que a camada de registro de

20 imagem é substancialmente isenta de corante. De acordo com o EP-A 05 109 781 não publicado (depositado em 20-10-2005) o precursor de placa de impressão litográfica pode compreender corantes de tri- ou diarilmetano amino-substituídos como corantes de contraste. A

25 WO2006/005688 expõe corantes que, combinados com aditivos específicos, colorem apenas levemente o revestimento, mas tornam-se intensamente coloridos depois da exposição. O EP-A 05 105 440 não publicado (depositado em

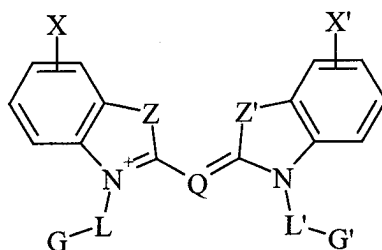
21-06-2005) e PCT/EP2006/063327 (depositado em 20-06-2006) expõem pigmentos absorvedores de luz infravermelha que proporcionam uma imagem impressa depois de exposição a luz infravermelha.

## 5 Sumário da Invenção

Constitui um objetivo da presente invenção proporcionar um precursor de placa de impressão litográfica de operação em negativo dotado de uma alta sensibilidade, boas propriedades litográficas, por exemplo, 10 limpeza e capaz de possibilitar uma inspeção visual da imagem exposta depois da exposição e revelação.

Este objetivo é alcançado pela provisão de um precursor de placa de impressão litográfica de operação em negativo sensível ao calor que compreende:

- 15 - um suporte dotado de uma superfície hidrófila ou que é provido de uma camada hidrófila; e
- uma camada de registro de imagem que compreende partículas de polímero termoplástico hidrófobas, um pigmento absorvedor de luz infravermelha e uma tinta; ca- 20 racterizado pelo fato de que o ditto pigmento é dotado de uma estrutura de acordo com a Fórmula I;



Fórmula I

25 em que

Q representa uma cadeia de mono-, tri- ou penta metina, opcionalmente substituída;

Z e Z' independentemente representam O, NR', S ou CH=CH em que R' é um grupo alquila ou (hetero)arila op-  
5 cionalmente substituído;

X e X' independentemente representam hidrogênio, halogênio, O-CH<sub>3</sub>, um grupo alquila ou (hetero)arila op- cionalmente substituído, um anel de benzeno condensado;

L e L' representam um grupo de ligação;

10 G e G' representam um grupo ácido ou sal do mesmo; e em que o dito pigmento tem um pico de absorção de luz mais batocrômica sob um comprimento de onda entre 451 nm e 750 nm.

Concretizações preferidas da presente invenção  
15 encontram-se definidas nas reivindicações dependentes.

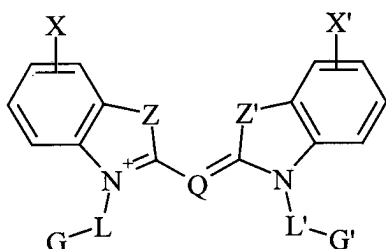
#### Descrição Detalhada da Invenção

O precursor de placa de impressão sensível ao calor compreende a suporte, dotado de uma superfície  
20 hidrófila ou que é provido com uma camada hidrófila e um revestimento. O revestimento pode compreender uma ou mais camadas. A camada do dito revestimento que compreende as partículas termoplásticas hidrófobas é chamada de camada de registro de imagem. A dita camada de re-  
25 gistro de imagem compreende ainda um pigmento absorvedor de luz infravermelha e um pigmento de acordo com a fórmula I e que tem um pico de absorção mais batocrômico em um comprimento de onda entre 451 nm e 750 nm.

## Pigmento

A camada de registro de imagem do precursor de placa de impressão compreende um pigmento de acordo com a Fórmula I.

5



Fórmula I

em que

Q representa uma cadeia de mono-, tri- ou penta metina opcionalmente substituído;

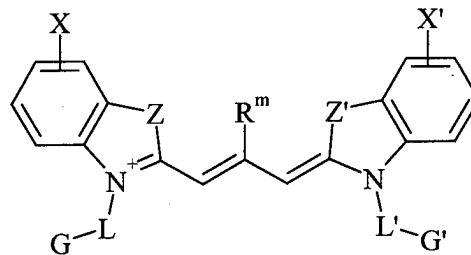
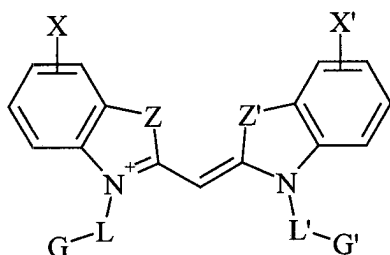
Z e Z' independentemente representam O, NR', S ou CH=CH em que R' é um grupo alquila ou (hetero)arila opcionalmente substituído;

X e X' independentemente representam hidrogênio, halogênio, O-CH<sub>3</sub>, um grupo alquila ou (hetero)arila opcionalmente substituído, um anel de benzeno condensado;

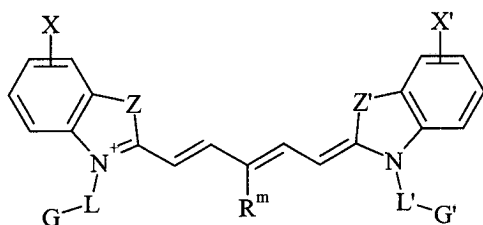
L e L' representam um grupo de ligação;

G e G' representam um grupo de ácido ou sal do mesmo.

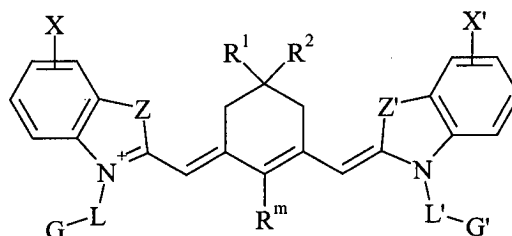
O pigmento preferentemente é dotado de uma estrutura de acordo com as Fórmulas II até V.



Fórmula II



Fórmula III



5

Fórmula IV

Fórmula V

em que X, X', Z, Z', L, L', G, G' têm o mesmo significado que na Fórmula I e em que R<sup>m</sup>, R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> independentemente representam H, alquila ou arila.

Para se obter uma molécula eletricamente neutra nas Fórmulas I até V, preferem-se contra-íons monovalentes positivos, tais como Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>N(R'')<sub>1</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub>N(R'')<sub>2</sub><sup>+</sup>, HN(R'')<sub>3</sub><sup>+</sup>, N(R'')<sub>4</sub><sup>+</sup>, em que R'' é um grupo alquila ou (hetero)arila opcionalmente substituído.

Os ditos grupos ácidos G e G' nas Fórmulas I a V são preferentemente selecionados a partir da lista que consiste de:

- um grupo de ácido sulfonamida substituído;  
(-SO<sub>2</sub>NHCOR<sup>g</sup>, -SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>R<sup>g</sup>, -CONHSO<sub>2</sub>R<sup>g</sup>)
- um grupo de ácido carboxílico (-COOH);
- um grupo de ácido sulfônico (-SO<sub>3</sub>H);
- um grupo de ácido ditiossulfônico (-SSO<sub>3</sub>H);
- um grupo de ácido sulfúrico (-OSO<sub>3</sub>H);
- um grupo de ácido fosfórico (-OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>);
- um grupo de ácido fosfônico (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>);

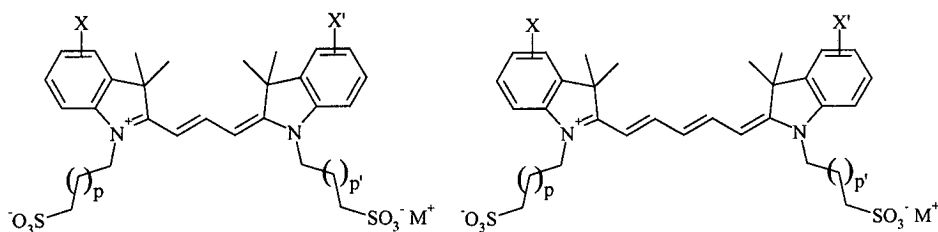
em que  $R^g$  independentemente representa um grupo de hidrocarbonetos que podem ter um substituinte.

Com maior preferência os grupos ácidos G e G' são grupos de ácido sulfônico.

- 5 O grupo de ligação é preferentemente um grupo de ligação bivalente. O grupo de ligação bivalente é preferentemente um grupo de alquilenos ou (hetero)arileno opcionalmente substituído, com maior preferência um grupo de alquilenos. Com maior preferência, os
- 10 grupos de ligação L e L' nas fórmulas I até V, são  $-(CH_2)_q-$ , em que q é um inteiro variável de 1 a 5.

Em uma concretização de maior preferência o dito pigmento é dotado de uma estrutura de acordo com as Fórmulas VI a VII;

15



Fórmula VI

Fórmula VII

em que

- 20 p e p' são inteiros variáveis de 0 a 3;  
 X e X' têm o mesmo significado que na fórmula I;  
 M<sup>+</sup> é um contra-íon positivo monovalente.

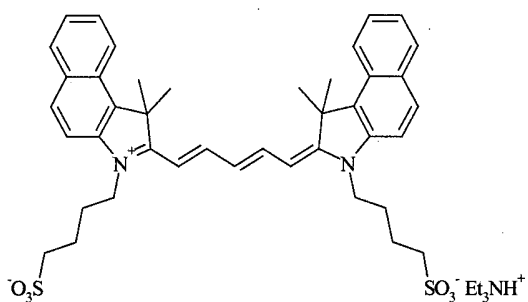
A síntese dos pigmentos de cianina encontra-se descrita, por exemplo, em "The Chemistry de heterocyclic compounds; The cyanine pigmentos and related com-

25

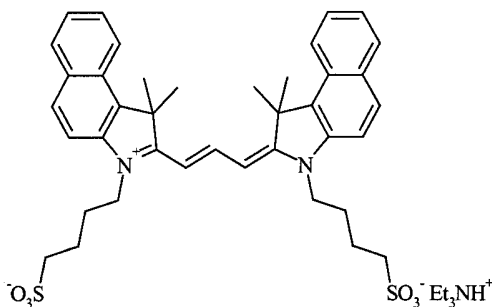
pounds", por F.M. Hamer from Wiley & Sons, 1964, página 58 e página 534.

Alguns exemplos de pigmentos de acordo com a presente invenção são:

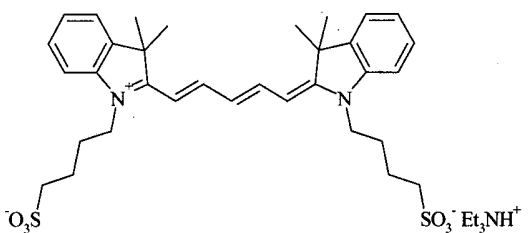
5



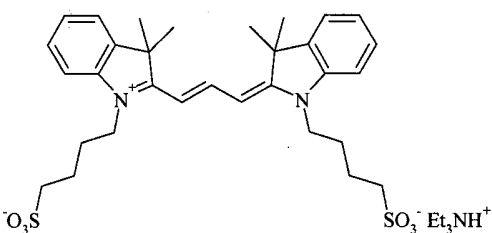
D-01



D-02

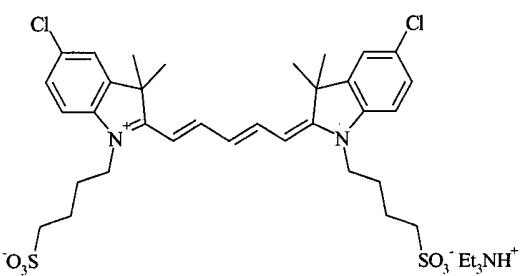


D-03

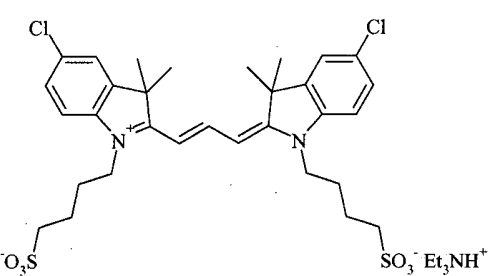


D-04

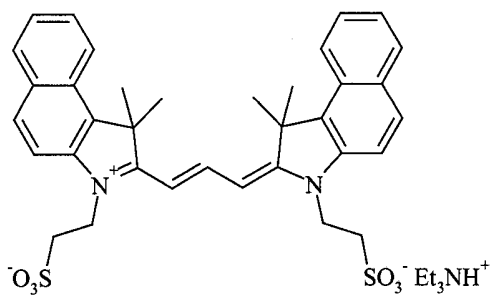
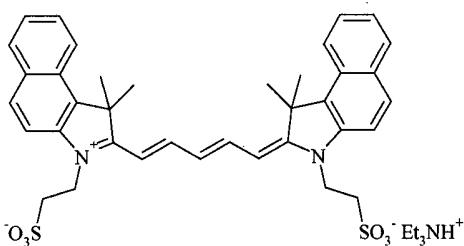
10



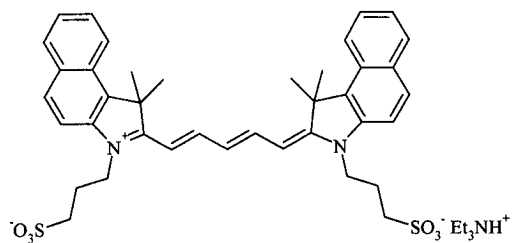
D-05



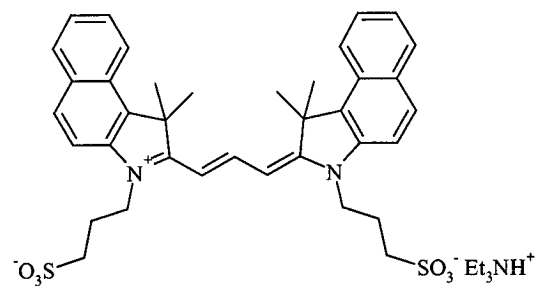
D-06



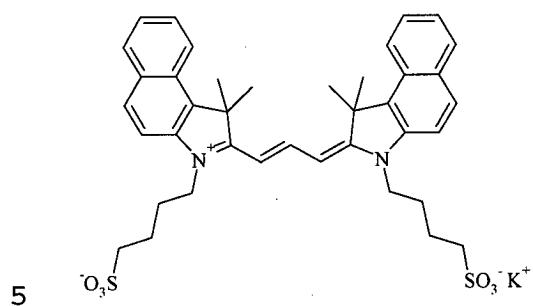
D-07



D-08



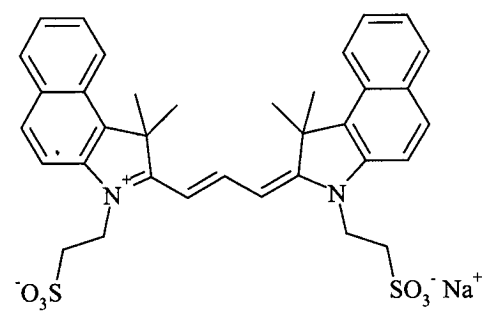
D-09



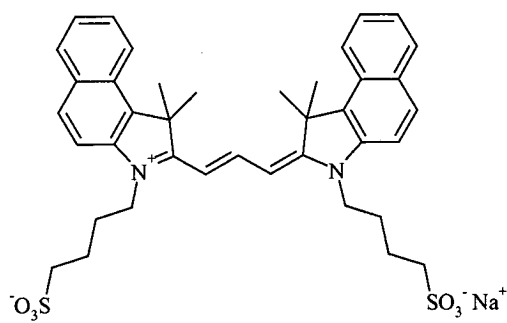
5

D-11

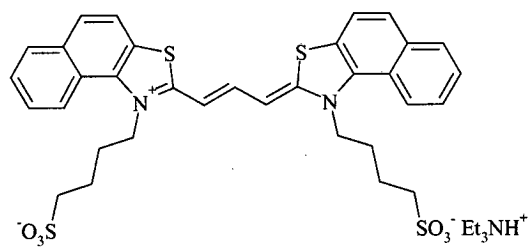
D-10



D-12

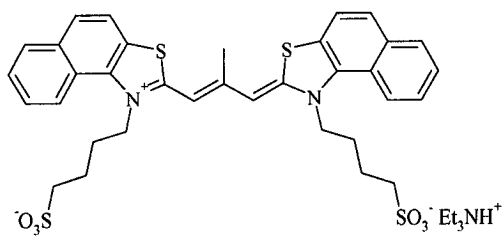


D-13

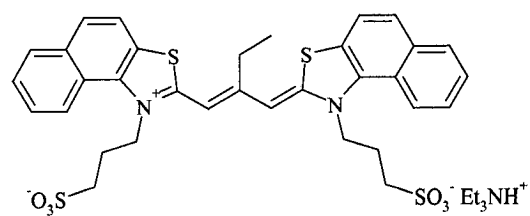


D-14

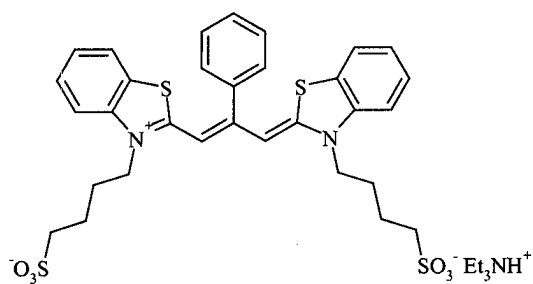
10



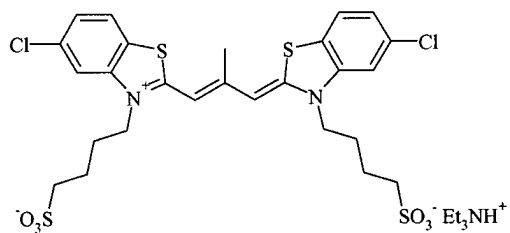
D-15



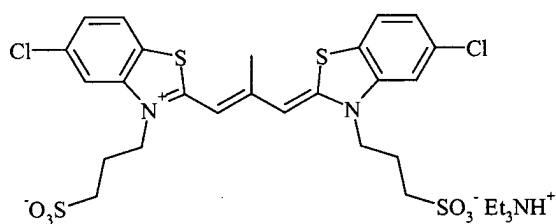
D-16



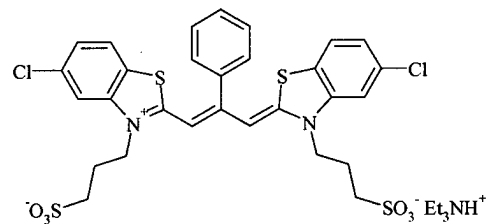
D-17



D-18

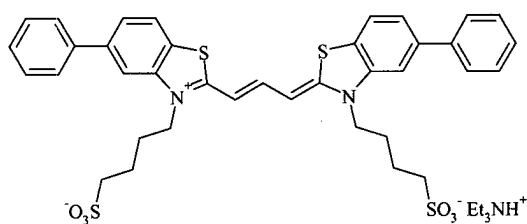


D-19

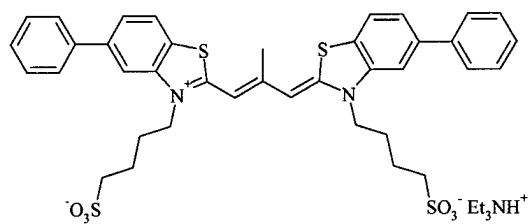


D-20

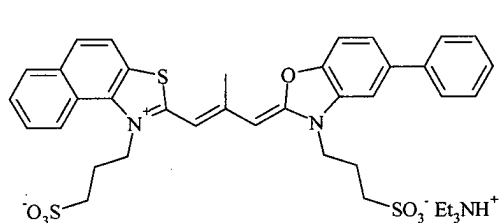
5



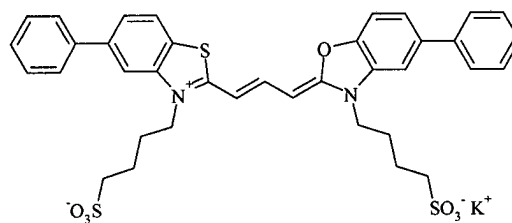
D-21



D-22

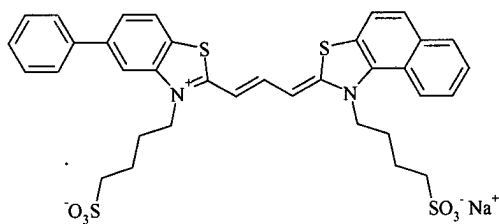


D-23

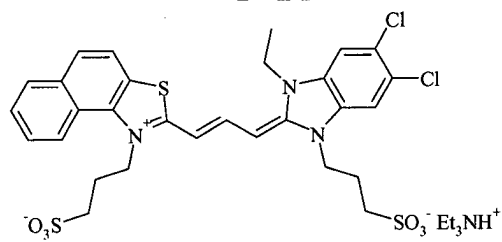


D-24

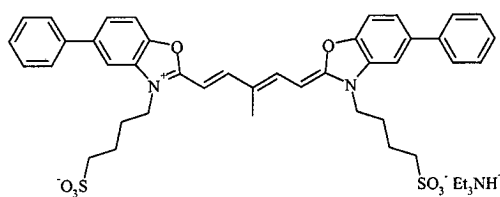
10



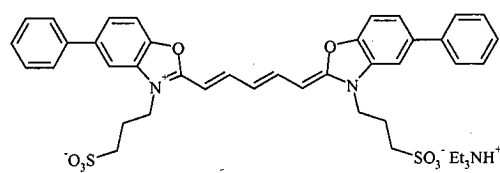
D-25



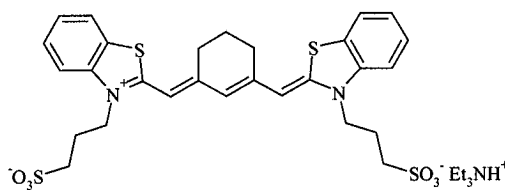
D-26



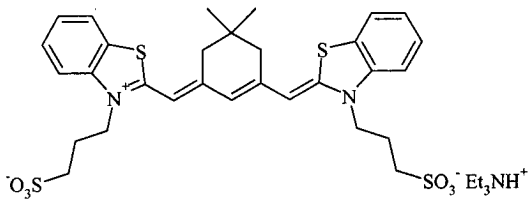
D-27



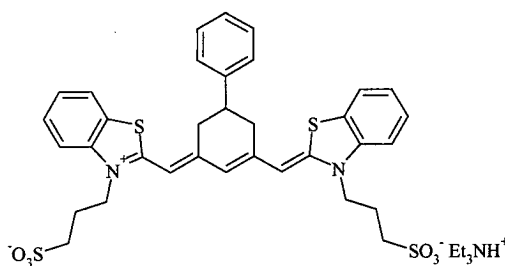
D-28



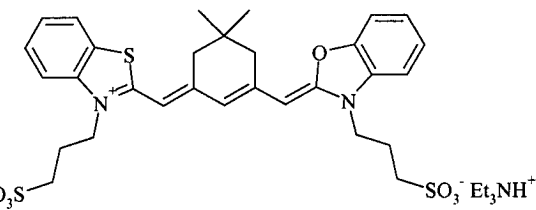
D-29



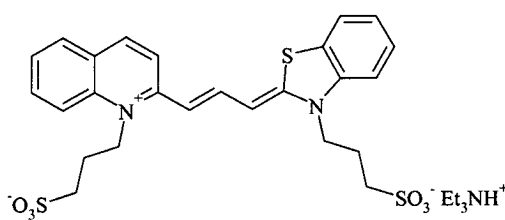
D-30



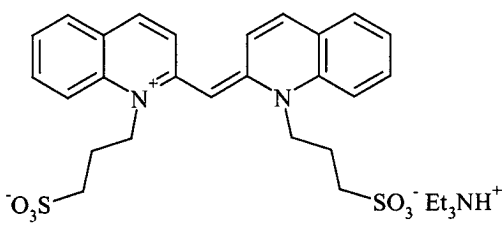
D-31



D-32



D-33



D-34

Em experiências de centrifugação com soluções que contêm partículas termoplásticas hidrófobas (0,1 a 5,0% peso) e um dos pigmentos (D-01 a D-34) lisados anteriormente, observou-se que estes pigmentos, pelo menos parcialmente, co-sedimentam-se com as partículas termoplásticas hidrófobas. Nestas experiências, utilizam-se condições de centrifugação de 40.000 a 60.000

rpm durante 1 a 4 horas, a fim de se conseguir a sedimentação de todas as partículas. Como uma experiência de referência, uma solução do pigmento, sem partículas hidrófobas, foi centrifuged under the same conditions.

- 5 Comparison with UV-VIS spectroscopy de both supernatant solutions revealed that all pigmentos, D-01 to D-34 were, at least partially, co-sedimented with the partículas.

Para obter-se um contraste visual ótimo, o pigmento é dotado de um pico de absorção de luz mais batocrômico sob um comprimento de onda entre 451 nm e 750 nm. Podem ser usados um ou mais pigmentos para otimizar o contraste visual. A seleção de pigmentos com absorção máxima específica entre 451 nm e 750 nm, possibilita otimizar-se a cor do contraste visual.

Uma absorção excessivamente forte na região de comprimento de onda de infravermelho (750 - 1500 nm) pode influenciar prejudicialmente a sensibilidade do precursor de placa de impressão litográfica. Se a densidade de infravermelho da camada de registro de imagem se tornar excessivamente alta, poder[ia ser necessária uma exposição mais alta para induzir coalescência das partículas termoplásticas localizadas próximo do suporte, resultando em um rendimento mais baixo, isto é, número mais baixo de precursores de placa de impressão que podem ser expostos em um determinado intervalo de tempo.

Os pigmentos da presente invenção podem ser u-

sados em combinação com outros corantes, tintas ou pigmentos, conhecidos na técnica, por exemplo, derivados de pigmentos tri- ou diarilmetano amino-substituídos.

Pigmento absorvedor de luz infravermelha

5           A camada de registro de imagem compreende um pigmento absorvedor de luz infravermelha que converte a energia absorvida em calor.

          Compostos absorvedores de luz infravermelha preferidos são pigmentos tais como pigmentos de cianina, merocianina, indoanilina, oxonol, pirílio e squarílio. Exemplos de pigmentos absorvedores de luz infravermelha adequados encontram-se descritos, por exemplo, em EP-As 823 327, 978 376, 1 029 667, 1 053 868 e 1 093 934 e WOs 97/39894 e 00/29214.

15           Outros pigmentos absorvedores de luz infravermelha preferidos encontram-se descritos em EP 1 614 541 (página 20, linha 25 até página 44 linha 29) e o EP-A 05 105 440 não publicado (depositado em 21-06-2005) e PCT/EP2006/063327 (depositado em 20-06-2006). Uma vez  
20           que estes pigmentos absorvedores de luz infravermelha dão origem a uma imagem de impressão na exposição a luz infravermelha, eles podem contribuir para um contraste visual aumentado.

          Poderá ser usada uma combinação de dois ou mais  
25           pigmentos absorvedores de luz infravermelha.

          O precursor de placa de impressão que compreende partículas termoplásticas hidrófobas, um pigmento absorvedor luz infravermelha e um pigmento de acordo

com a fórmula I, tendo um pico de absorção de luz mais batocrômica em um comprimento de onda entre 451 nm e 750 nm, na camada de registro de imagem é caracterizado por uma limpeza aperfeiçoada, uma alta sensibilidade e um bom contraste visual depois da exposição e processamento. Uma explanação possível deste fenômeno pode ser que todo ou parte do pigmento absorvedor de luz infravermelha e dito pigmento adsorve a superfície das partículas hidrófobas e torna as partículas mais suscetíveis de ser dispersadas em soluções aquosas (por exemplo, a solução de revelador). Uma interação ótima entre o dito pigmento e as partículas hidrófobas, resultando em uma limpeza aperfeiçoada, pode ser conseguida pela seleção do pigmento tal como descrita anteriormente.

Na dependência do método usado para revelar os precursores de placa de impressão expostos, poderão utilizar-se diferentes quantidades de pigmento absorvedor de luz infravermelha e do dito pigmento. Uma vez que se acredita que contra-íons opcionais do pigmento absorvedor de luz infravermelha e do dito pigmento (isto é, quando o pigmento absorvedor de luz infravermelha e/ou o dito pigmento são utilizados como sais) não têm uma contribuição essencial para a invenção, a quantidade do pigmento absorvedor de luz infravermelha e o dito pigmento, referidos na descrição, nos exemplos e nas reivindicações, entende-se como sendo a quantidade pigmento absorvedor de luz infravermelha e do dito pigmento sem levar em consideração contra-íons opcionais.

A soma das quantidades do pigmento absorvedor de luz infravermelha e do dito pigmento, sem levar em consideração contra-íons opcionais, é preferentemente maior do que 0,70 mg, com maior preferência maior do que 0,80 mg e com maior preferência maior do que 1,00 mg por m<sup>2</sup> da superfície total das ditas partículas de polímero termoplástico.

Não existem limitações particulares concernentes à relação entre o pigmento absorvedor de luz infravermelha e o dito pigmento. Entretanto, quando a quantidade de pigmento absorvedor de luz infravermelha se torna excessivamente baixa, a sensibilidade do precursor pode diminuir. Portanto, a quantidade de pigmento absorvedor de luz infravermelha, sem levar em consideração os contra-íons opcionais, é preferentemente maior do que 0,25 mg, com maior preferência maior do que 0,35 mg, com maior preferência maior do que 0,45 mg por m<sup>2</sup> da superfície total das ditas partículas de polímero termoplástico. Quando a quantidade do pigmento absorvedor de luz infravermelha se torna excessivamente alta, a densidade óptica infravermelha total (por exemplo, a 830 nm) do revestimento pode tornar-se excessivamente alta, resultando novamente em uma possível diminuição de sensibilidade. A densidade óptica máxima a 830 nm do revestimento, obtida a partir de espectros de refletância difusa medidos com um espectrofotômetro Shimadzu UV-3101 PC/ISR-3100, é preferentemente menor do que 2,00, com maior preferência menor do que 1,50,

ainda com maior preferência menor do que 1,25.

A quantidade do dito pigmento pode ser otimizada para se obter contraste visual suficiente. A quantidade ótima do ditto pigmento dependerá, portanto, das características de absorção do dito pigmento. Para se otimizar o contraste visual, por exemplo, para aumentar o contraste visual ou para proporcionar um contraste visual com uma cor particular, poderá ser usado mais do que um pigmento de acordo com a presente invenção.

10 Partículas termoplásticas hidrófobas

As partículas hidrófobas preferentemente têm um diâmetro médio de partícula de 15 nm até 75 nm, com maior preferência de 25 até 55 nm, com maior preferência de 35 nm até 45 nm. O diâmetro médio de partícula mencionado nas reivindicações e na descrição deste pedido é entendido como sendo o diâmetro médio de partícula medido por Photon Correlation Spectrometry ( $\varnothing_{PCS}$ ), também conhecida como Quasi-Elastic ou Dynamic Light-Scattering, a não ser que de outro modo especificado.

20 As medições foram realizadas de acordo com o procedimento ISO 13321 (first edition, 1996-07-01) com um analisador Brookhaven BI-90, disponível comercialmente a partir da Brookhaven Instrument Company, Holtsville, NY, USA.

25 Um método para medir a superfície específica das partículas hidrófobas é baseado em fracionamento hidrodinâmico. Com esta técnica obtém-se uma distribuição de volume das partículas a partir da qual é calcu-

lado um diâmetro médio de partícula em volume ( $\bar{\phi}_v$ ). Nos exemplos, o diâmetro médio de partícula em volume, medido de acordo com esta técnica é obtido com um aparelho PL-PSDA (Polymeric Laboratories Partícula Size Diameter Analyser) a partir de Polymeric Labs. A partir da  
5 distribuição em volume, obtida com o aparelho PL-PSDA, pode-se calcular a superfície total das partículas hidrófobas (expressa como metro quadrado por grama de partículas hidrófobas,  $m^2/g$ ). Nestes cálculos, a densi-  
10 dade ( $g/cm^3$ ) das partículas termoplásticas tem de ser levada em consideração. A densidade de diferentes polímeros pode ser encontrada, por exemplo, no manual "Properties de polymers, their estimation and correlation with chemical structures" by D.W. Van Krevelen, a  
15 partir de Elsevier Scientific publishing company, segundo edition, page 574-581. Alternativamente, a densidade das partículas hidrófobas pode ser medida. Para partículas ou treliças, a chamada densidade esquelética (definição de acordo com o padrão ASTM D3766) pode ser  
20 medida de acordo com o método de deslocamento de gás.

A quantidade de partículas de polímero termoplástico hidrófobas é preferentemente pelo menos 50, com maior preferência pelo menos 60, com maior preferência pelo menos 70%, em peso, em relação ao peso de  
25 todos os ingredientes na camada de registro de imagem.

As partículas de polímero termoplástico hidrófobo que estão presentes no revestimento podem ser selecionadas a partir de polietileno, cloreto de po-

li(vinila), polimetil(met)acrilato, poletil (met) acrilato, cloreto de polivinilideno, poli(met)acrilonitrila, polivinilcarbazol, polistireno ou seus copolímeros.

5 De acordo com uma concretização preferida, as partículas de polímero termoplástico compreendem polistireno ou seus derivados, misturas que compreendem polistireno e poli(met)acrilonitrila ou seus derivados, ou copolímeros que compreendem estireno e  
10 (met)acrilonitrila ou seus derivados. Os últimos copolímeros podem compreender pelo menos 30%, em peso, de polistireno, com maior preferência pelo menos 50%, em peso, de polistireno. A fim de obter resistividade suficiente no sentido dos químicos orgânicos tais como  
15 hidrocarbonetos usados, por exemplo, em limpadores de placas, as partículas de polímero termoplástico preferentemente compreendem pelo menos 5%, em peso, com maior preferência pelo menos 30%, em peso, de unidades que contêm nitrogênio, tais como (met)acrilonitrila, tais  
20 como descritas em EP-A 1 219 416. De acordo com uma concretização de maior preferência, as partículas de polímero termoplástico consistem essencialmente de unidades de estireno e acrilonitrila em uma relação, em peso, situada entre 1:1 e 5:1 (estireno:acrilonitrila),  
25 por exemplo, em uma relação 2:1.

As partículas de polímero termoplástico compreendem preferentemente um polímero ou co-polímero dotado de um peso molecular ponderal médio variável de 5.000

to 1.000.000 g/mol.

As partículas de polímero termoplástico hidrófobo podem ser preparadas por meio de polimerização de adição ou por polimerização de condensação. Elas são aplicadas preferentemente na base litográfica na forma de uma dispersão em um líquido de revestimento aquoso. Estas dispersões baseadas em água podem ser preparadas por polimerização em um sistema baseado em água, por exemplo, por polimerização de emulsão de radical livre, tal como descrito em US 3.476.937 ou EP-A 1 217 010 ou por meio de técnicas de dispersão na água de polímeros insolúveis em água. Outro método para preparar uma dispersão aquosa das partículas de polímero termoplástico compreende (1) dissolver o polímero termoplástico hidrófobo em um solvente orgânico imiscível em água, (2) dispersar a solução assim obtida em água ou em um meio aquoso e (3) remover o solvente orgânico por meio de evaporação.

A polimerização de emulsão é realizada tipicamente através de adição controlada de vários componentes - isto é, monômeros de vinila, agentes tensoativos (auxiliares de dispersão), iniciadores e opcionalmente outros componentes, tais como tampões ou colóides de proteção - a um meio contínuo, usualmente água. O polímero resultante da polimerização de emulsão é uma dispersão de partículas distintas em água. Os agentes tensoativos ou auxiliares de dispersão que estão presentes no meio de reação têm uma função múltipla na polimeri-

zação de emulsão: (1) eles reduzem a tensão interfacial entre os monômeros e a fase aquosa, (2) eles proporcionam locais através da formação de micelas em que ocorre a polimerização e (3) eles estabilizam as partículas de polímero em crescimento e por ultimo a emulsão de látex. Os agents tensoativos são adsorvidos na interface água/polímero e deste modo impedem a coagulação das partículas de polímero finas. Agentes tensoativos não-iônicos, catiônicos e aniônicos podem ser usados na polimerização de emulsão. Preferentemente utilizam-se agentes tensoativos não-iônicos e aniônicos. Com maior preferência as partículas termoplásticas hidrófobas são estabilizadas com um auxiliar de dispersão aniônico. Exemplos específicos de auxiliares de dispersão aniônicos adequados incluem sulfato laurílico de sódio, sulfato de éter laurílico de sódio, sulfato dodecílico de sódio, sulfonato de benzeno dodecílico de sódio e fosfato laurílico de sódio; auxiliares de dispersão não-iônicos adequados são, por exemplo, álcool laurílico etoxilado ou octil- ou nonilfenol etoxilado.

#### Ligante

A camada de registro de imagem pode compreender ainda um ligante hidrófilo. Exemplos de ligantes hidrófilos adequados are compreendidos por homopolímeros e copolímeros de álcool de vinila, (met)acrilamida, metilol (met)acrilamida, ácido (met)acrílico, hidroxietil (met)acrilato, e copolímeros de anidrido maléico/éter de vinilmetil, copolímeros de ácido (met)acrílico ou

álcool de vinila com ácido sulfônico de estireno.

Preferentemente, o ligante hidrófilo compreende álcool de polivinila ou ácido poliacrílico.

A quantidade do ligante hidrófilo pode estar  
5 situada entre 2,5 e 50, preferentemente entre 5 e 25, com maior preferência entre 7 e 15%, em peso, em relação ao peso total de todos os ingredientes da camada de registro de imagem.

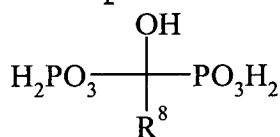
A quantidade de partículas hidrófobas de polí-  
10 mero termoplástico em relação à quantidade do ligante está preferentemente entre 2 e 15, com maior preferência entre 4 e 10, com maior preferência entre 5 e 7,5.

#### Outros ingredientes

Opionalmente, o revestimento pode conter ainda  
15 ingredientes adicionais. Estes ingredientes podem estar presentes na camada de registro de imagem ou em outra camada opcional. For exemplo, ligantes adicionais, partículas de polímeros, tais como agentes de formação de superfície fosca e espaçadores, agentes tensoativos  
20 tais como tensoativos perfluoro, partículas de bióxido de silício ou titânio, inibidores de revelação, aceleradores de revelação, e agentes de complexação de metais são componentes amplamente conhecidos de revestimentos litográficos.

25 Preferentemente, a camada de registro de imagem compreende um composto orgânico, caracterizado pelo fato de que o dito composto orgânico compreende pelo menos um grupo de ácido fosfônico ou pelo menos um grupo

de ácido fosfônico ou um sal do mesmo, tal como descrito no Pedido de Patente Europeu não-publicado 05 109 781 (depositado em 20-10-2005). Em uma concretização particularmente preferida a camada de registro de imagem compreende um composto orgânico tal como representado pela Fórmula VIII:



Fórmula VIII

ou um sal do mesmo e em que  $\text{R}^8$  independentemente representa hidrogênio, um grupo de alquila cíclico ou heterocíclico normal, ramificado, opcionalmente substituído ou um grupo arila ou (hetero)arila opcionalmente substituído.

Os compostos de acordo com a Fórmula VIII podem estar presentes na camada de registro de imagem em uma quantidade entre 0,05 e 15, preferentemente entre 0,5 e 10, com maior preferência entre 1 e 5%, em peso, em relação ao peso total dos ingredientes da camada de registro de imagem.

#### 20 Camadas opcionais do revestimento

Para proteger a superfície do revestimento, em particular contra danos mecânicos, uma camada de proteção pode ser opcionalmente aplicada no topo da camada de registro de imagem. A camada de proteção de uma maneira geral compreende pelo menos um ligante polimérico solúvel na água, tal como álcool de polivinila, polivinilpirrolidona, acetatos de polivinila parcialmente

hidrolisados, gelatina, carboidratos ou hidroxietilcelulose. A camada de proteção pode conter pequenas quantidades, isto é, menos do que 5%, em peso, de solventes orgânicos. A espessura da camada de proteção não é particularmente limitada, mas preferentemente vai até 5,0  $\mu\text{m}$ , com maior preferência de 0,05 até 3,0  $\mu\text{m}$ , particularmente de preferência de 0,10 a 1,0  $\mu\text{m}$ .

O revestimento poderá conter ainda outras camadas adicionais, tais como, por exemplo, uma camada de aperfeiçoamento de aderência localizada entre a camada de registro de imagem e o suporte.

#### Suporte

O suporte do precursor de placa de impressão litográfica tem uma superfície hidrófila ou é provido de uma camada hidrófila. O suporte pode ser um material semelhante a folha, tal como uma placa ou ele pode ser um elemento cilíndrico tal como uma luva que se pode fazer deslizar em torno de um cilindro de impressão ou uma impressora.

Em uma concretização da invenção o suporte é um suporte de metal, tal como alumínio ou aço inoxidável. O suporte também pode ser um laminado que compreende um ouropel de alumínio e uma camada de plástico, por exemplo, uma película de poliéster. Um suporte litográfico particularmente preferido é um suporte de alumínio. Podem ser usados quaisquer materiais de alumínio conhecidos e amplamente usados. O suporte de alumínio é dotado de uma espessura de cerca de 0,1-0,6 mm. Entretanto,

esta espessura pode ser alterada dependendo apropriadamente da dimensão da placa de impressão usada e dos configuradores de placa nos quais os precursores de placa de impressão são expostos.

5           Para otimizar as propriedades litográficas, o suporte de alumínio é submetido a diversos tratamentos amplamente conhecidos na técnica, tais como, por exemplo: desengorduramento, asperização de superfície, causticação, anodização, vedação, tratamento de superfície. Entre esses tratamentos, freqüentemente é realizado um tratamento de neutralização. Uma descrição detalhada destes tratamentos pode ser encontrada, por exemplo, em EP-As 1 142 707, 1 564 020 e 1 614 538.

15           Um substrato de alumínio preferido, caracterizado por uma aspereza de linha d ecentro média aritmética  $R_a$  menor do que  $0,45 \mu$  encontra-se descrito em EP 1 356 926.

20           A otimização do diâmetro de poros e sua distribuição na superfície de alumínio granulada e anodizada pode aumentar a vida de prensa da placa de impressão e pode aperfeiçoar o comportamento de tonalização. Uma relação ótima entre o diâmetro de poros da superfície do suporte de alumínio e o diâmetro médio de partícula das partículas termoplásticas hidrófobas pode aumentar a extensão de funcionamento em prensa da placa e pode  
25           aperfeiçoar o comportamento de tonalização das impressões. Esta relação de dimensão média de poro da superfície do suporte de alumínio para o diâmetro médio de

partícula das partículas termoplásticas presentes na camada de registro de imagem do revestimento, preferentemente varia de 0,1:1 a 1,0:1, com maior preferência de 0,30:1 a 0,80:1.

5 Também podem ser usados suportes alternativos para o precursor de placa, tais como ligas metálicas amorfas (vidros metálicos). Tais ligas metálicas amorfas podem ser usadas como tais ou unidas com outros metais não-amorfos, tais como alumínio. Exemplos de ligas  
10 metálicas amorfas encontram-se descritos na US 5.288.344, US 5.368.659, US 5.618.359, US 5.735.975, US 5.250.124, US 5.032.196, US 6.325.868, e US 6.818.078. As referências expostas em seguida descrevem a ciência de metais amorfos de forma mais detalhada e ficam in-  
15 corporadas como referências: Introduction to the Theory de Amorphous Metals, N.P. Kovalenko et al. (2001); Atomic Ordering em Liquid and Amorphous Metals, S.I. Popel, et al; Physics de Amorphous Metals, N.P. Kovalenko et al (2001).

20 De acordo com outra concretização, o suporte também pode ser um suporte flexível, que é provido de uma camada hidrófila. O suporte flexível é, por exemplo, papel, película plástica, alumínio fino ou um laminado do mesmo. Exemplos preferidos de película de  
25 plástico são película de tereftalato de polietileno, película de naftalato de polietileno, película de acetato de celulose, película de polistireno, película de policarbonato, e assemelhadas. O suporte de película

plástica pode ser opaco ou transparente. Exemplos particulares de camadas hidrófilas adequadas que podem ser fornecidas a um suporte flexível para o uso de acordo com a presente invenção encontram-se expostos em EP-A 5 601.240, GB 1.419.512, FR 2.300.354, US 3.971.660, US 4.284.705, EP 1.614.538, EP 1.564.020 e US 2006/0019196.

### Exposição

O precursor de placa de impressão é exposto no  
10 sentido da imagem com luz infravermelha, preferentemente luz infravermelha próxima. A luz infravermelha é convertida em calor por um pigmento absorvedor de luz infravermelha tal como discutido anteriormente. O precursor de placa de impressão litográfica sensível ao  
15 calor da presente invenção é preferentemente não sensível à luz visível. Com maior preferência, o revestimento é não sensível à luz do dia ambiente de forma que o material pode ser manipulado sem a necessidade de ser protegido contra a luz ambiente.

20 Os precursores de placa de impressão da presente invenção podem ser expostos à luz infravermelha por meio de, por exemplo, LEDs ou um laser de infravermelho. Preferentemente utilizam-se lasers, emissores próximos da luz infravermelha que são dotados de um comprimento de onda na faixa de cerca de 750 até cerca de  
25 1500 nm, por exemplo, um diodo de laser semiconductor, um laser Nd:YAG ou um Nd:YLF. Com maior preferência, utiliza-se um laser emitindo na faixa entre 780 e 830

nm. A potência de laser requerida depende da sensibilidade da camada de registro de imagem, do tempo de permanência de pixel do feixe de laser, que é determinado pelo diâmetro de ponto (valor típico dos modernos  
5 configuradores de placa a  $1/e^2$  de intensidade máxima: 10-25  $\mu\text{m}$ ) e a velocidade de varredura e a resolução do aparelho de exposição (isto é, o número de pontos endereçáveis por unidade de distância linear, freqüentemente expressos em pontos por polegada ou dpi; valor típico : 1000-4000 dpi).

Dois tipos de aparelhos de exposição a laser são comumente usados: configurador de placa interno (ITD) e configurador de tambor externo (XTD). Os configuradores de placas ITD para placas térmicas são caracterizados tipicamente por uma velocidade de varredura  
15 muito alta de até 1500 m/seg e pode requerer uma potência de laser de vários watts. O Agfa Galileo T (marca de comércio da Agfa Gevaert N.V.) é um exemplo típico de um configurador de placas que utiliza a tecnologia  
20 ITD. O configurador de placas XTD para placas térmicas que tem uma potência de laser típica de cerca de 20 mW até cerca de 500 mW opera sob uma velocidade de varredura mais baixa, por exemplo, de 0,1 a 20 m/seg. As famílias de configuradores de placas Agfa Xcalibur, Accento e Avalon (marcas de comércio da Agfa Gevaert  
25 N.V.) utilizam a tecnologia XTD.

Precursores de placas de impressão litográfica preferidos de acordo com a presente invenção produzem

uma imagem litográfica de utilidade quando da exposição no sentido da imagem com luz infravermelha tendo uma densidade de energia, medida na superfície do dito precursor, de cerca de  $200 \text{ mJ/cm}^2$  ou menos, com maior preferência de  $180 \text{ mJ/cm}^2$  ou menos, com maior preferência de  $160 \text{ mJ/cm}^2$  ou menos. Com uma imagem litográfica de utilidade na placa de impressão, pontos de 2% (em 200 linhas por polegada ou lpi) são perfeitamente visíveis em pelo menos 1.000 impressões no papel.

10           Devido ao calor gerado durante a etapa de exposição, as partículas de polímero termoplástico hidrófobo podem fundir-se ou coagular de maneira a formarem uma fase hidrófoba que corresponde às áreas de impressão da placa de impressão. A coagulação pode resultar da coalescência, amaciamento ou fusão induzida por calor das partículas de polímero termoplástico. Não existe qualquer limite superior específico para a temperatura de coagulação das partículas de polímero hidrófobas termoplásticas; entretanto, a temperatura deverá  
15           estar suficientemente abaixo da temperatura de decomposição das partículas de polímero. Preferentemente, a temperatura de coagulação é pelo menos  $10^\circ\text{C}$  abaixo da temperatura sob a qual ocorre a decomposição das partículas de polímero. A temperatura de coagulação é preferentemente mais alta do que  $50^\circ\text{C}$ , com maior preferência  
20           acima de  $100^\circ\text{C}$ .

#### Revelação

Em uma concretização da invenção o precursor de

placa de impressão, depois da exposição, é revelado fora da prensa por meio de um líquido de processamento adequado. Na etapa de revelação, as áreas não-expostas da camada de registro de imagem são pelo menos parcialmente removidas sem remover essencialmente as áreas expostas, isto é, sem afetar as áreas expostas em uma extensão que torne inaceitável a aceitação de tinta das áreas expostas. O líquido de processamento pode ser aplicado à placa, por exemplo, por esfregação com um chumaço impregnado, por mergulho, imersão, revestimento (por rotação), pulverização, vazamento, seja manualmente ou por meio de um aparelho de processamento automático. O tratamento com um líquido de processamento pode ser combinado com esfregação mecânica, por exemplo, por meio de uma escova giratório. Durante a etapa de revelação, qualquer camada de proteção solúvel na água também é preferentemente removida. Líquidos de processamento adequados são água comum ou soluções aquosas.

Em uma concretização preferida da revelação fora de prensa, o líquido de processamento é uma solução de goma. Uma solução de goma adequada que pode ser usada na etapa de revelação encontra-se descrita, por exemplo, na EP-A 1 342 568, parágrafos [0008] a [0022] e WO 2005/111727, da página 5 linha 32 até à página 11 linha 30.

Em outra concretização preferida da revelação fora de prensa, o líquido de processamento é uma solução aquosa alcalina dotada de um pH de pelo menos 9,

preferentemente pelo menos 10, com maior preferência pelo menos 11, com maior preferência pelo menos 12. Os reveladores alcalinos adequados que podem ser usados encontram-se descritos nas EP-As 1 614 539 e 1 164 540 e na EP-A 06 114 475 não publicada (depositada em 24-06-2006).

A revelação fora de prensa é realizada preferentemente a temperaturas entre 20 a 40°C em unidades de processamento automatizadas como são usuais na técnica. A etapa de revelação pode ser seguida por uma etapa de enxaguamento e/ou etapa de gomagem.

Em outra concretização da invenção o precursor de placa de impressão pode ser depois de exposição, montado em uma prensa de impressão e revelado na prensa por suprimento de tinta e/ou fonte ou uma única tinta fluida ao precursor.

Ainda em outra concretização preferida da invenção, a revelação for a de prensa, com, por exemplo, uma solução de goma, em que as áreas não-expostas da camada de registro de imagem são parcialmente removidas, pode ser combinada com uma revelação na prensa, em que é realizada uma remoção completa das áreas não-expostas.

O precursor de placa pode ser pós-tratado com um agente de correção ou preservativo adequado, tal como é conhecido na técnica. Para aumentar a resistência da placa de impressão acabada e, portanto, prolongar a extensão de funcionamento, a camada pode ser aquecida a

temperaturas elevadas (deste modo chamadas "de cozimento"). Durante a etapa de cozimento, a placa pode ser aquecida a uma temperatura que é mais alta do que do que a temperatura de transição do vidro das partículas termoplásticas, por exemplo, entre 100°C e 230°C durante um período de 40 minutos a 5 minutos. Uma temperatura de cozimento preferida é superior a 60°C. Por exemplo, as placas expostas e reveladas podem ser cozidas a uma temperatura de 230°C durante 5 minutos, a uma temperatura de 150°C durante 10 minutos ou a uma temperatura de 120°C durante 30 minutos. O cozimento pode ser realizado em fornos convencionais a ar quente ou por irradiação com lâmpadas emissoras na região de comprimento de onda de infravermelho ou ultravioleta. Esta etapa de cozimento resulta em uma resistência aumentada da placa de impressão aos agentes de limpeza de placa, agentes de correção e aumenta as tintas de impressão curáveis por UV.

A placa de impressão assim obtida pode ser usada para a chamada impressão em ofsete a úmido, em que tinta e um líquido de amortecimento aquoso é fornecido à placa. Outro método de impressão adequado utiliza a chamada tinta de fluido único sem um líquido de amortecimento. Tintas de fluido único adequadas encontram-se descritas na US 4.045.232, US 4.981.517 e US 6.140.392. Em uma concretização de maior preferência, a tinta de fluido único compreende uma fase de tinta, também chamada a fase hidrófoba ou oleófila, e uma fase de poli-

ol, como descrita em WO 00/32705.

#### EXEMPLOS

##### Preparação das partículas termoplásticas LX-01 e LX-02

##### Preparação de LX-01:

5           Em um reator de camisa dupla de 2 litros adicionaram-se 10,8 g de Sodium Dodecyl Sulphate (SDS Ultra Pure obtido via Alkemi BV, Lokeren, Belgium) e 1243,9 g de água desmineralizada. O reator foi lavado com nitrogênio e aquecido até 80°C. Quando o conteúdo  
10 do reator alcançou uma temperatura de 80°C, adicionaram-se 12 g de uma solução aquosa a 5% de persulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). O reator foi subsequentemente aquecido durante 15 minutos a 80°C, seguido por dosagem da mistura de monômeros (238,5 g de estireno e 121,5 g de a-  
15 crilonitrila) durante 180 minutos. Simultaneamente com a adição de monômero, acrescentou-se uma solução de persulfato aquoso adicional (24 g de uma solução aquosa a 5% de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). Ao completar-se a adição de monômero, aqueceu-se o reator durante 30 minutos a 80°C. Para re-  
20 duzir-se a quantidade de monômero residual adicionou-se um sistema de iniciação redox: 1,55 gramas de diidrato de sulfoxilato formaldeído de sódio (SFS) dissolvido em 120 g de água e 2,57 g de uma solução a 70%, em peso, de hidroperóxido de t-butila (TBHP) diluída com 22,5 g  
25 de água. As soluções aquosas de SFS e TBHP foram adicionadas separadamente durante 80 minutos. A reação foi então aquecida durante outros 10 minutos e subsequentemente refrigerada para a temperatura ambiente. Adicio-

naram-se 100 ppm de 5-bromo-5-nitro-1,3-dioxana como biocida e o látex foi filtrado utilizando-se papel de filtro grosso.

Isto resultou em uma dispersão de látex LX-01 com um teor de sólidos de 20,84%, em peso e um pH de 3,46.

Preparação de LX-02:

Em uma reator de camisa dupla de 8 litros adicionaram-se 40,0 g de sulfato dodecil de sódio (SDS Ultra Pure obtido via Alkemi BV, Lokeren, Belgium) e 5495,3 g de água desmineralizada. Lavou-se o reator com nitrogênio e aqueceu-se a 75°C. Quando o conteúdo do reator atingiu uma temperatura de 75°C, adicionou-se uma mistura de 15,9 gramas de estireno e 8,1 gramas de acrilonitrila (isto é, 1,5% da quantidade total de monômero) para preparar um látex semeado. Depois de mistura durante 10 minutos, para dispersar de forma homogênea os monômeros adicionados, adiciona-se uma parte da solução de iniciador (50% da quantidade total de iniciador), isto é, 105,6 gramas de uma solução de persulfato de sódio aquoso a 5%. O reator é subsequentemente aquecido a 80°C durante 30 minutos seguido por dosagem de uma mistura de monômeros de 1044,1 gramas de estireno e 531,9 gramas de acrilonitrila durante 180 minutos. Simultaneamente, dosaram-se 105,6 gramas de uma solução de persulfato de sódio a 5%, também durante 180 minutos. Ao completar-se a adição de monômero, o reator foi aquecido durante 30 minutos a 80°C. Para re-

duzir-se a quantidade de monômero residual adicionou-se um sistema de iniciação redox: 6,99 gramas de diidrato sulfoxilato formaldeído de sódio (SFS) dissolvido em 534 g água e 11,43 g de uma solução de hidroperóxido de t-butila a 70%, em peso (TBHP) diluída com 100 g de água. As soluções aquosas de SFS e TBHP foram adicionadas separadamente durante 80 minutos. A reação foi então aquecida durante outros 10 minutos e subsequente-mente refrigerada para a temperatura ambiente. Adicio-  
10 naram-se 100 ppm de 5-bromo-5-nitro-1,3-dioxana como biocida e o látex foi filtrado utilizando-se papel de filtro grosso. Isto resultou na dispersão de látex LX-02 com um teor de sólidos de 20,74%, em peso, e um pH de 2,99.

15 Dimensão de partícula e superfície das partículas termoplásticas hidrófobas

Utilizaram-se duas técnicas para medir o diâmetro de partícula das partículas termoplásticas hidrófobas, tais como expostas na descrição detalhada:

20  $\varnothing_{PCS}$  : é o diâmetro de partícula obtido por Photon Correlation Spectroscopy. As medições foram realizadas de acordo com o procedimento ISO 13321 (primeira edição, 01-07-1996) com um analisador Brookhaven BI-90 proveniente da Brookhaven Instrument Company, Holtsville, NY, USA.

25  $\varnothing_v$  : é o diâmetro médio de partícula em volume obtido com fracionamento hidrodinâmico obtido com um aparelho PL-PSDA (Polymer Laboratories Par-

tícula Size Diameter Analyzer) proveniente da Polymer Laboratories Ltd, Church Stretton, Shropshire, UK.

A partir da distribuição de dimensão de partícula em volume, obtida com o aparelho PL-PSDA, calcula-se a superfície total das partículas termoplásticas hidrófobas (Superfície ( $\text{m}^2/\text{g}$ )). Estes cálculos foram realizados com uma densidade ( $\rho$ , ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )) das partículas de  $1,10 \text{ g}/\text{cm}^3$  para LX-01 e LX-02. A densidade das partículas LX-01 e LX-02 (densidade esquelética de acordo com o padrão ASTM D3766) foi medida utilizando-se o método de deslocamento de gás em um hélio-picnômetro Accupyc 1330 (proveniente da Micromeritics).

Os cálculos são baseados nas seguintes fórmulas:

$\rho$  = Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )  
 $V$  = Volume de partículas de 1 g  
 $N$  = Número de partículas em 1 g  
 $S$  = Superfície total de 1 g de partículas

( $\text{m}^2/\text{g}$ )

$\phi_v$  = Diâmetro de partícula (nm) em volume

▪ 1 g de partículas tem um Volume ( $V$ ) de  $(1/\rho) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ .

▪ O Volume de 1 partícula esférica =  $4/3 \cdot \pi \cdot (\phi_v/2)^3$

25 ▪ O número ( $N$ ) de partículas esféricas em 1 g é, portanto:

$$N = \frac{(1/\rho) \cdot 10^{-6}}{4/3 \cdot \pi \cdot (\varnothing_v / 2)^3}$$

- A superfície de 1 partícula esférica =  $4 \cdot \pi \cdot (\varnothing_v / 2)^2$
- A superfície total de 1 g de partículas esféricas que contêm N partículas é, portanto:

$$S = \frac{(1/\rho) \cdot 10^{-6}}{4/3 \cdot \pi \cdot (\varnothing_v / 2)^3} \cdot 4 \cdot \pi \cdot (\varnothing_v / 2)^2$$

5

ou:

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

Tal como mencionado anteriormente, as superfícies totais das partículas, conforme apresentadas nos exemplos, são calculadas com o aparelho PL-PSDA, levando-se em consideração a distribuição de volume das partículas. Como uma aproximação, especialmente para partículas homogêneas, os cálculos também podem ser realizados levando em consideração somente a dimensão de partícula média em volume ( $\varnothing_v$ ).

10

15

Na Tabela 1 estão expostos  $\varnothing_{PCS}$ ,  $\varnothing_v$  e a superfície total de LX-01 e LX-02.

Tabela 1:  $\varnothing_{PCS}$ ,  $\varnothing_v$ , e superfície total de LX-01 e LX-02

|                                   | LX-01 | LX-02 |
|-----------------------------------|-------|-------|
| $\varnothing_{PCS}$ (nm)          | 35    | 41    |
| $\varnothing_v$ (nm)              | 32    | 35    |
| Superfície<br>(m <sup>2</sup> /g) | 175   | 165   |

#### Preparação do substrato litográfico

20

Desengordurou-se um ourovel de 0,3 mm de espes-

sura mediante aspersão com uma solução aquosa que continha 34 g/l de NaOH a 70°C durante 6 segundos e enxaguou-se com água desmineralizada durante 3,6 segundos. O ouro pel foi então granulado eletroquimicamente durante 8 segundos utilizando-se uma corrente alternada em uma solução aquosa que continha 15 g/l de HCl, 15 g/l de íons de  $\text{SO}_4^{2-}$  e 5 g/l de íons de  $\text{Al}^{3+}$  a uma temperatura de 37°C e uma densidade de corrente de cerca de 100 A/dm<sup>2</sup> (densidade de carga de cerca de 800 C/dm<sup>2</sup>).

Depois disso, o ouro pel de alumínio foi desamortecido mediante causticação com uma solução aquosa que continha 145 g/l de ácido sulfúrico a 80°C durante 5 segundos e enxaguado com água desmineralizada durante 4 segundos. O ouro pel foi subsequentemente submetido a oxidação anódica durante 10 segundos em uma solução aquosa que continha 145 g/l de ácido sulfúrico a uma temperatura de 57°C e uma densidade de corrente de 33 A/dm<sup>2</sup> (densidade de carga de 330 C/dm<sup>2</sup>), então lavado com água desmineralizada durante 7 segundos e pós-tratado durante 4 segundos (por pulverização) com uma solução que continha 2,2 g/l de ácido polivinilfosfônico (PVPA) a 70°C, enxaguado com água desmineralizada durante 3,5 segundos e submetido a secagem a 120°C durante 7 segundos. O suporte assim obtido é caracterizado por uma aspereza de superfície Ra de 0,35 - 0,4  $\mu\text{m}$  (medida com interferômetro NT1100) e é dotado de um peso anódico de cerca de 4,0 g/m<sup>2</sup>.

Ingredientes usados na preparação dos precursores de

placa de impressão

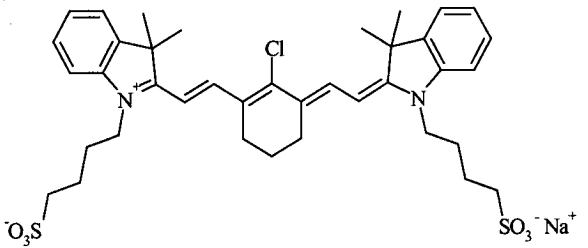
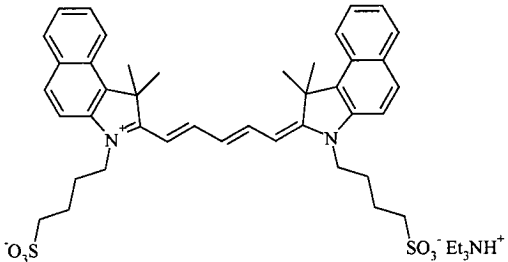
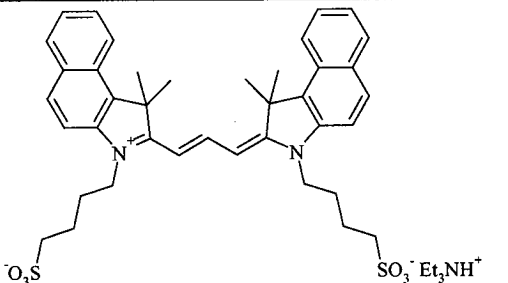
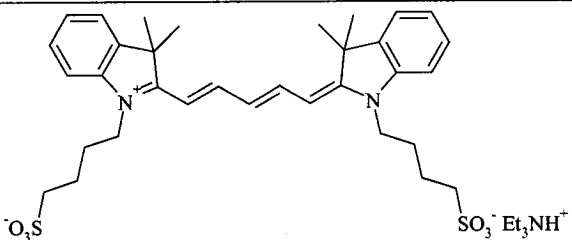
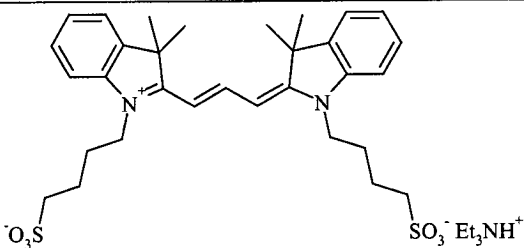
A Tabela 2 é uma listagem dos ingredientes usados na preparação dos precursores de placa de impressão.

5 Tabela 2: Ingredientes usados na preparação dos precursores

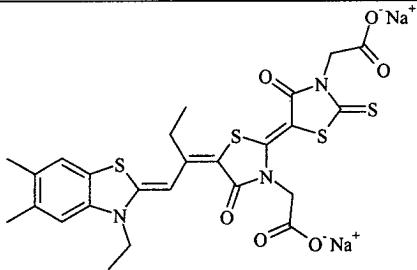
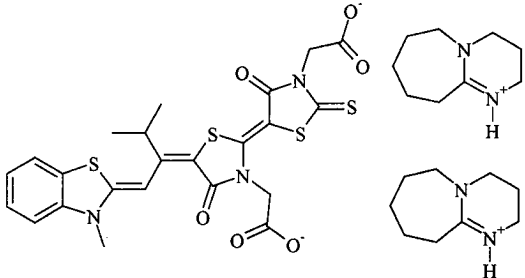
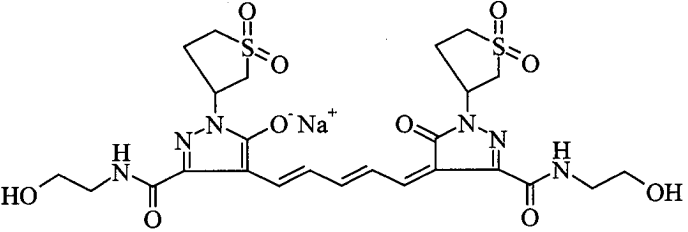
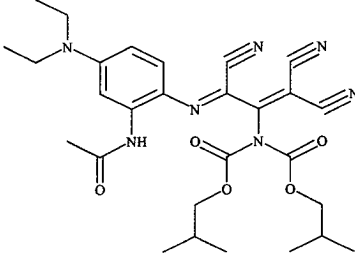
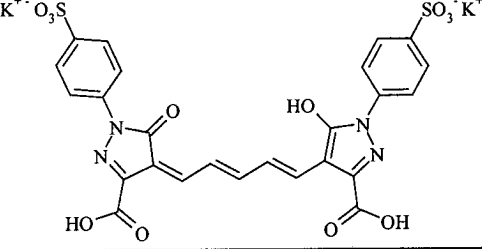
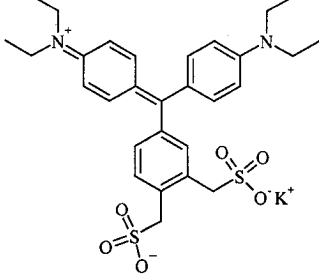
|               |                                                                                                                                                       |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PAA           | Ácido poliacrílico proveniente da Ciba Specialty Chemicals. O PAA foi adicionado às soluções de revestimento como uma solução aquosa a 10%, em peso.  |
| IR-1          | Pigmento absorvedor de luz infravermelha, estrutura química e solução usada vide tabela 3.                                                            |
| CP-1          | Pigmento de Contraste, Heliogen Blau D7490 proveniente da BASF (dispersão aquosa a 20%).                                                              |
| CP-2          | Pigmento de Contraste, PV Fast Violet RL da Clariant (dispersão aquosa a 20%).                                                                        |
| D-1 to D-6    | Pigmentos de acordo com a presente invenção, estrutura química e solução usadas vide tabela 3.                                                        |
| CD-1 to CD-20 | Pigmento de Contraste, estrutura química e solução usada ver tabela 3. CD-01 a CD-20 são pigmentos de contraste comparativos.                         |
| HEDP          | Ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfônico a partir da Solutia. HEDP foi adicionado às soluções de revestimento como uma solução aquosa a 10%, em peso. |

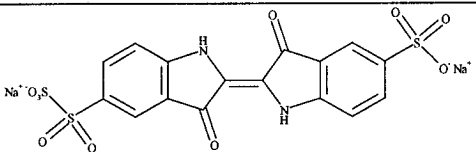
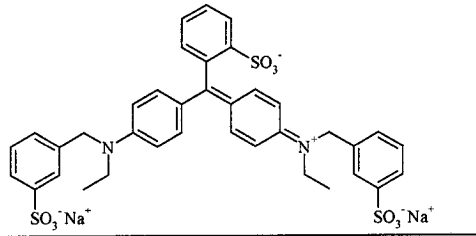
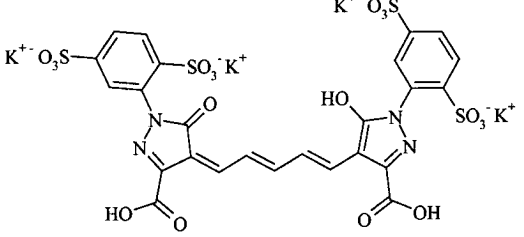
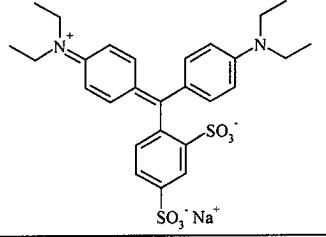
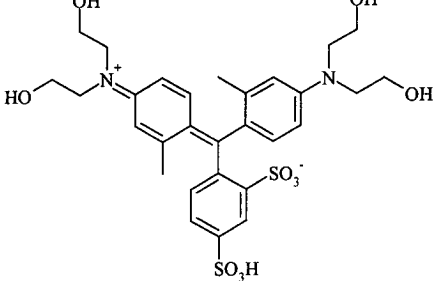
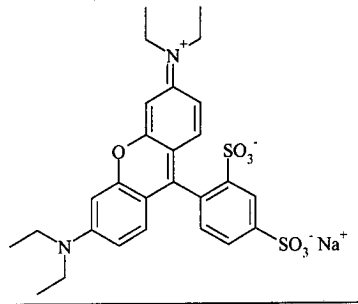
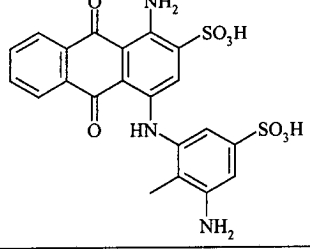
|         |                                                            |
|---------|------------------------------------------------------------|
| FSO 100 | Zonyl FSO 100, um agente tensoativo perfluorado da Dupont. |
|---------|------------------------------------------------------------|

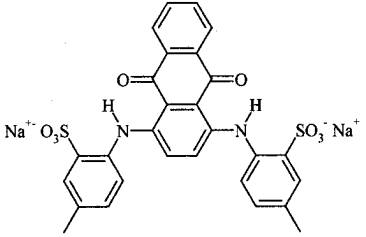
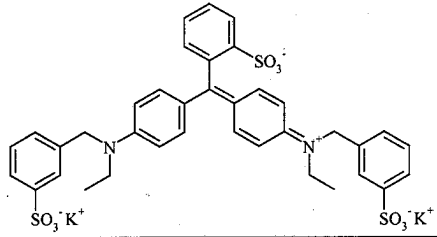
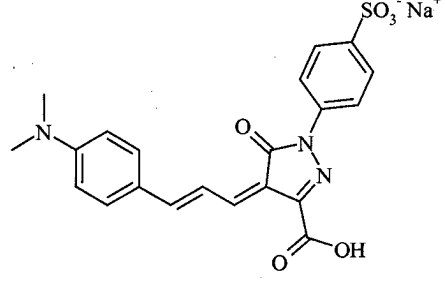
Tabela 3: Estrutura química e solução usadas de IR-1, D-01 a D-6 e CD-01 a CD-20.

|      | Solução                                        | Estrutura Química                                                                    |
|------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| IR-1 | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O                 |    |
| D-1  | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O/MeOH<br>(50/50) |   |
| D-2  | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O/MeOH<br>(50/50) |  |
| D-3  | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O/MeOH<br>(50/50) |  |
| D-4  | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O/MeOH<br>(50/50) |  |

|       |                                                |  |
|-------|------------------------------------------------|--|
| D-5   | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O/MeOH<br>(50/50) |  |
| D-6   | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O/MeOH<br>(50/50) |  |
| CD-01 | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O                 |  |
| CD-02 | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O                 |  |
| CD-03 | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O/MeOH<br>(50/50) |  |
| CD-04 | 1,61% peso<br>em H <sub>2</sub> O              |  |

|       |                                  |                                                                                      |
|-------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| CD-05 | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O   |    |
| CD-06 | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O   |    |
| CD-07 | 2,5% peso em<br>H <sub>2</sub> O |   |
| CD-08 | 1% peso em<br>MeOH               |  |
| CD-09 | 8,6% peso em<br>H <sub>2</sub> O |  |
| CD-10 | 7,1% peso em<br>H <sub>2</sub> O |  |

|       |                                |                                                                                      |
|-------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| CD-11 | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O |    |
| CD-12 | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O |    |
| CD-13 | 2% peso em<br>H <sub>2</sub> O |    |
| CD-14 | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O |   |
| CD-15 | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O |  |
| CD-16 | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O |  |
| CD-17 | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O |  |

|       |                                |                                                                                     |
|-------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| CD-18 | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O |   |
| CD-19 | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O |   |
| CD-20 | 1% peso em<br>H <sub>2</sub> O |  |

#### Espectros de absorção dos Pigmentos D-01 a D-06

Na tabela 4 estão expostas as absorções máximas ( $\lambda_{\max}$ ) dos pigmentos D-01 a D-06, dissolvidos em metanol. Os espectros de absorção foram medidos com um espectrofotômetro Agilent 8453, proveniente da Agilent Technologies. A concentração dos pigmentos de contraste em metanol foi ajustada para se obter uma absorvência a  $\lambda_{\max}$  entre 0,25 e 2,50.

10

Tabela 4: Absorption maxima de D-01 to D-06, dissolved em MeOH

|      | $\lambda_{\max}$ (nm) |
|------|-----------------------|
| D-01 | 681                   |

|      |     |
|------|-----|
| D-02 | 588 |
| D-03 | 644 |
| D-04 | 550 |
| D-05 | 650 |
| D-06 | 557 |

Exemplo 1: Precusores de placas de impressão PPP-1 a PPP-5

Preparação das soluções de revestimento

5           As soluções de revestimento para os precusores de placas de impressão 1 a 5 foram preparadas utilizando-se as soluções, sólidos ou dispersões como descritos anteriormente. A dispersão de látex LX-01 ou LX-02 foi adicionada à água desmineralizada seguida por agitação

10 durante 10 minutos. Subseqüentemente adicionou-se o pigmento IR (IR-1). Depois de outros 10 minutos adicionaram-se os pigmentos de contraste (CP-01, CP-02), os pigmentos de acordo com a invenção (D-01 - D-6), se for o caso, e os pigmentos de contraste comparativos (CD-01

15 a CD-20), quando foi o caso. Depois de 60 minutos de ser submetida a agitação adicionou-se lentamente a solução de ácido poliacrílico (PAA) e subseqüentemente adicionou-se a solução de HEDP. Depois de outros 10 minutos de agitação adicionou-se a solução de tensoativo

20 e a dispersão de revestimento foi submetida a agitação durante outros 30 minutos. Subseqüentemente, o pH foi ajustado para um valor de 3,6 com uma solução de amônia diluída (cerca de 3%). A solução de revestimento resul-

tante foi finalmente filtrada utilizando-se French silk.

Preparação dos precursores de placas de impressão PPP-01 a PPP-05

- 5 As soluções de revestimento de precursor de placa de impressão foram subseqüentemente revestidas no substrato de alumínio como descrito anteriormente com uma faca de revestimento sob uma espessura úmida de 30  $\mu\text{m}$ . Os revestimentos foram submetidos a secagem a 60°C.
- 10 A Tabela 5 é uma listagem do peso de revestimento seco dos diferentes componentes dos precursores de placas de impressão.

Tabela 5: Peso de revestimento seco ( $\text{g/m}^2$ ) de ingredientes de PPP-01 a PPP-05

| PPP   | PPP-01<br>(COMP) | PPP-02<br>(COMP) | PPP-03<br>(INV) | PPP-04<br>(INV) | PPP-05<br>(INV) |
|-------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| LX-01 | 0,542            | 0,542            | 0,542           | 0,542           | 0,542           |
| IR-01 | 0,065            | 0,065            | 0,065           | 0,065           | 0,065           |
| CP-01 | 0,035            | -                | -               | -               | -               |
| CP-02 | 0,022            | -                | -               | -               | -               |
| D-01  | -                | -                | -               | 0,022           | -               |
| D-02  | -                | -                | -               | 0,022           | -               |
| D-03  | -                | -                | 0,022           | -               | -               |
| D-04  | -                | -                | 0,022           | -               | -               |
| D-05  | -                | -                | -               | -               | 0,022           |
| D-06  | -                | -                | -               | -               | 0,022           |
| PAA   | 0,061            | 0,061            | 0,061           | 0,061           | 0,061           |
| HEDP  | 0,030            | 0,030            | 0,030           | 0,030           | 0,030           |

|                              |       |       |       |       |       |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| FSO 100                      | 0,006 | 0,006 | 0,006 | 0,006 | 0,006 |
| Soma de<br>ingredi-<br>entes | 0,760 | 0,704 | 0,747 | 0,747 | 0,747 |

Exposição e impressão de precursores de placas de im-  
pressão PPP-01 a PPP-05

Os precursores de placas de impressão foram en-  
tão expostos em um configurador de placas a laser-IR de  
5 cabeçote rápido de 40W, Creo TrendSetter 3244 (marca de  
comércio da CREO) a 210 - 180 - 150 - 120 - 90 mJ/cm<sup>2</sup> a  
150 rotações por minuto (rpm), com uma tela de 200 li-  
nhas por polegada (lpi) e uma capacidade de endereça-  
mento de 2400 dpi. Estes precursores de placas de im-  
10 pressão expostos foram subsequêntemente processados em  
uma Unidade de Limpeza COU85, proveniente da Agfa Geva-  
ert NV, operando a uma velocidade de 1,1 m/min e uma  
temperatura de 22°C, e utilizando-se uma solução de en-  
colagem RC520, proveniente da Agfa Gevaert NV.

15 Depois do processamento avaliou-se a limpeza  
visualmente e subsequêntemente as placas de impressão  
foram montadas em uma impressora GTO52, equipada com um  
sistema de amortecimento VARN Kompac III. Utilizou-se  
uma coberta compressível e a impressão foi realizada  
20 com Emerald Premium 3520 a 4% como uma solução de fon-  
te (marca de comércio da Anchor) e tinta preta K+E 800  
(marca de comércio da K&E). Utilizou-se o procedimento  
de partida exposto em seguida: primeiras 5 rotações com  
os rolos de forma de amortecimento enganchados, então 5

rotações com os rolos de forma de amortecimento e de tinta enganchados, então iniciou-se a impressão. Realizaram-se 1000 impressões em papel ofsete de 80 g.

Avaliação dos precursores de placas de impressão PPP-01

5    a PPP-05

Avaliaram-se os precursores de placas de impressão pelas seguintes características:

10    Sensibilidade: a densidade de energia de exposição mais baixa sob a qual são visíveis pontos a 2% (200 lpi) (por meio de uma lente de ampliação de 5x) na 1000ª impressão no papel.

15    Limpeza 1:      avaliação visual qualitativa da limpeza de placa depois do processamento. Um valor de 5 significa que nenhuma mancha é observada, enquanto que um valor de 0 significa que se observa uma quantidade substancial de sujeira. Para propriedades litográficas ótimas é necessário um

20    valor de 5.

25    Limpeza 2:      Depois de 750 impressões, encurta-se a dimensão de folha de papel e prossegue-se com a impressão durante outras 250 impressões. Depois de 1.000 impressões, gera-se um pouco mais de impressões na dimensão de papel normal. Se ocorrer qualquer formação de manchas, isto resultará em um acúmulo de tinta na cober-

5 tura, enquanto a impressão é realizada  
com o tamanho de papel reduzido. Esta  
tinta acumulada será então transferida  
para o papel quando se utiliza novamente  
o tamanho de papel normal, depois de  
1.000 impressões. Este método permite  
uma avaliação muito precisa do nível de  
formação de manchas. Um valor de 5,0  
significa que não se observa qualquer  
10 mancha depois de 1.000 impressões. Um  
valor de 4,0 será dificilmente aceitá-  
vel. Um valor de 3,0 será totalmente i-  
naceitável para trabalhos de impressão  
de alta qualidade.

15 As densidades ópticas são medidas com um densi-  
tômetro GretagMacbeth Type D19C.

Na tabela 6 as propriedades litográficas de  
PPP-01 a PPP-05 são dadas em conjunto com as seguintes  
características dos precursores litográficos de placas  
20 de impressão:

IR/Sup ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) : A quantidade (mg) de pigmento ab-  
sorvedor de luz infravermelha (mg),  
sem levar em consideração o contra-  
íon por  $\text{m}^2$  da superfície total das  
25 partículas.

IR + D/Sup ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ): Quantidade total (mg) de pigmento  
absorvedor de luz infravermelha  
(IR) e Pigmento (D), de acordo com

esta invenção sem levar em consideração os contra-íons por m<sup>2</sup> da superfície total das partículas.

5 Tabela 6: Avaliação de PPP-01 a PPP-05

| PPP                | PPP-01<br>(COMP) | PPP-02<br>(COMP) | PPP-03<br>(INV) | PPP-04<br>(INV) | PPP-05<br>(INV) |
|--------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| IR/Sup             | 0,66             | 0,66             | 0,66            | 0,66            | 0,66            |
| IR + D/Sup         | 0,66             | 0,66             | 1,06            | 1,07            | 1,06            |
| Sensibilida-<br>de | 150              | 150              | 120             | 150             | 150             |
| Limpeza 1          | 2                | -*               | 5               | 5               | 5               |
| Limpeza 2          | 2,5              | 2,5              | 4               | 4               | 5               |

\* incapaz de avaliar devido à ausência de contraste.

Com PPP-01, PPP-03, PPP-04 e PPP-05 obteve-se um bom contraste visual. Com PPP-02, não se observou qualquer contraste visual.

10 A partir dos resultados ilustrados na tabela 6 pode-se concluir:

- Quando não estão presentes pigmentos de acordo com a presente invenção na camada de registro de imagem, observa-se uma má limpeza (exemplos comparativos PPP-01 e  
15 PPP-02).

- Quando estão presentes pigmentos de acordo com a presente invenção na camada de registro de imagem, observa-se uma boa limpeza, uma alta sensibilidade e um contraste visual suficiente (exemplos da invenção PPP-03  
20 até PPP-05).

Exemplo 2: Precursores de placas de impressão PPP-06 a PPP-27

Preparação dos precursores de placas de impressão PPP-06 até PPP-27

- 5 Realizou-se a preparação dos precursores de placas de impressão tal como descrita no exemplo 1. A Tabela 7 relaciona o peso de revestimento de pigmento seco resultante dos diferentes componentes dos precursores de placas de impressão.

- 10 Tabela 7: Peso de revestimento seco (g/m<sup>2</sup>) de ingredientes de PPP-06 até PPP-27

| PPP         | PPP-06<br>(COMP) | PPP-07<br>(INV) | PPP-08<br>(COMP) | PPP-09<br>(COMP) | PPP-10<br>(COMP) | PPP-11<br>(COMP) |
|-------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| LX-01       | 0,455            | 0,455           | 0,455            | 0,455            | 0,455            | 0,455            |
| IR-01       | 0,065            | 0,065           | 0,065            | 0,065            | 0,065            | 0,065            |
| CP-01       | 0,035            | -               | -                | -                | -                | -                |
| CP-02       | 0,022            | -               | -                | -                | -                | -                |
| D-01        | -                | 0,021           | -                | -                | -                | -                |
| D-02        | -                | 0,021           | -                | -                | -                | -                |
| CD-01       | -                | -               | 0,042            | -                | -                | -                |
| CD-02       | -                | -               | -                | 0,042            | -                | -                |
| CD-03       | -                | -               | -                | -                | 0,042            | -                |
| CD-04       | -                | -               | -                | -                | -                | 0,042            |
| PAA         | 0,051            | 0,051           | 0,051            | 0,051            | 0,051            | 0,051            |
| HEDP        | 0,024            | 0,024           | 0,024            | 0,024            | 0,024            | 0,024            |
| FSO 100     | 0,005            | 0,005           | 0,005            | 0,005            | 0,005            | 0,005            |
| Soma de in- | 0,657            | 0,642           | 0,642            | 0,642            | 0,642            | 0,642            |

|            |  |  |  |  |  |  |
|------------|--|--|--|--|--|--|
| gredientes |  |  |  |  |  |  |
|------------|--|--|--|--|--|--|

| PPP                       | PPP-12<br>(COMP) | PPP-13<br>(COMP) | PPP-14<br>(COMP) | PPP-15<br>(COMP) | PPP-16<br>(COMP) | PPP-17<br>(COMP) |
|---------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| LX-01                     | 0,455            | 0,455            | 0,455            | 0,455            | 0,455            | 0,455            |
| IR-01                     | 0,065            | 0,065            | 0,065            | 0,065            | 0,065            | 0,065            |
| CD-05                     | 0,042            | -                | -                | -                | -                | -                |
| CD-06                     | -                | 0,042            | -                | -                | -                | -                |
| CD-07                     | -                | -                | 0,042            | -                | -                | -                |
| CD-08                     | -                | -                | -                | 0,042            | -                | -                |
| CD-09                     | -                | -                | -                | -                | 0,042            | -                |
| CD-10                     | -                | -                | -                | -                | -                | 0,042            |
| PAA                       | 0,051            | 0,051            | 0,051            | 0,051            | 0,051            | 0,051            |
| HEDP                      | 0,024            | 0,024            | 0,024            | 0,024            | 0,024            | 0,024            |
| FSO 100                   | 0,005            | 0,005            | 0,005            | 0,005            | 0,005            | 0,005            |
| Soma de in-<br>gredientes | 0,642            | 0,642            | 0,642            | 0,642            | 0,642            | 0,642            |

| PPP   | PPP-18<br>(COMP) | PPP-19<br>(COMP) | PPP-20<br>(COMP) | PPP-21<br>(COMP) | PPP-22<br>(COMP) | PPP-23<br>(COMP) |
|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| LX-01 | 0,455            | 0,455            | 0,455            | 0,455            | 0,455            | 0,455            |
| IR-01 | 0,065            | 0,065            | 0,065            | 0,065            | 0,065            | 0,065            |
| CD-11 | 0,042            | -                | -                | -                | -                | -                |
| CD-12 | -                | 0,042            | -                | -                | -                | -                |
| CD-13 | -                | -                | 0,042            | -                | -                | -                |
| CD-14 | -                | -                | -                | 0,042            | -                | -                |
| CD-15 | -                | -                | -                | -                | 0,042            | -                |

|                           |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| CD-16                     | -     | -     | -     | -     | -     | 0,042 |
| PAA                       | 0,051 | 0,051 | 0,051 | 0,051 | 0,051 | 0,051 |
| HEDP                      | 0,024 | 0,024 | 0,024 | 0,024 | 0,024 | 0,024 |
| FSO 100                   | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 |
| Soma de in-<br>gredientes | 0,642 | 0,642 | 0,642 | 0,642 | 0,642 | 0,642 |

| PPP                       | PPP-24<br>(COMP) | PPP-25<br>(COMP) | PPP-26<br>(COMP) | PPP-27<br>(COMP) |
|---------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| LX-01                     | 0,455            | 0,455            | 0,455            | 0,455            |
| IR-01                     | 0,065            | 0,065            | 0,065            | 0,065            |
| CD-17                     | 0,042            | -                | -                | -                |
| CD-18                     | -                | 0,042            | -                | -                |
| CD-19                     | -                | -                | 0,042            | -                |
| CD-20                     | -                | -                | -                | 0,042            |
| PAA                       | 0,051            | 0,051            | 0,051            | 0,051            |
| HEDP                      | 0,024            | 0,024            | 0,024            | 0,024            |
| FSO 100                   | 0,006            | 0,006            | 0,006            | 0,006            |
| Soma de in-<br>gredientes | 0,642            | 0,642            | 0,642            | 0,642            |

Exposição, revelação, impressão e avaliação dos precursores de placas de impressão PPP-06 até PPP-27.

- 5 A exposição, revelação, impressão e avaliação dos precursores de placas de impressão PPP-06 até PPP-27 foram realizadas tais como descritas no exemplo 1.

Na tabela 8 estão expostas as propriedades litográficas dos precursores de placas de impressão PPP-

06 até PPP-27, em conjunto com os parâmetros relevantes dos precursores de placas de impressão relativos à presente invenção (vide exemplo 1).

5 Tabela 8: Avaliação litográfica de PPP-06 até PPP-27

| PPP           | PPP-06<br>(COMP) | PPP-07<br>(INV) | PPP-08<br>(COMP) | PPP-09<br>(COMP) | PPP-10<br>(COMP) | PPP-11<br>(COMP) |
|---------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| IR/Sup        | 0,79             | 0,79            | 0,79             | 0,79             | 0,79             | 0,79             |
| IR+D/Sup      | 0,79             | 1,30            | 0,79             | 0,79             | 0,79             | 0,79             |
| Sensibilidade | 180              | 180             | 210              | >210             | 210              | 180              |
| Limpeza 1     | 3                | 5               | 4                | 3                | 3                | 3                |

| PPP                 | PPP-12<br>(COMP) | PPP-13<br>(COMP) | PPP-14<br>(COMP) | PPP-15<br>(COMP) | PPP-16<br>(COMP) | PPP-17<br>(COMP) |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| IR-<br>pigmento/Sup | 0,79             | 0,79             | 0,79             | 0,79             | 0,79             | 0,79             |
| IR+D/Sup            | 0,79             | 0,79             | 0,79             | 0,79             | 0,79             | 0,79             |
| Sensibilidade       | 210              | 180              | 210              | 210              | 210              | 210              |
| Limpeza 1           | 4                | 4                | 4                | 0                | 4                | 3                |

| PPP                 | PPP-18<br>(COMP) | PPP-19<br>(COMP) | PPP-20<br>(COMP) | PPP-21<br>(COMP) | PPP-22<br>(COMP) | PPP-23<br>(COMP) |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| IR-<br>pigmento/Sup | 0,79             | 0,79             | 0,79             | 0,79             | 0,79             | 0,79             |
| IR+D/Sup            | 0,79             | 0,79             | 0,79             | 0,79             | 0,79             | 0,79             |
| Sensibilidade       | >210             | 210              | 210              | 210              | 210              | 180              |

|           |   |   |   |   |   |   |
|-----------|---|---|---|---|---|---|
| Limpeza 1 | 4 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 |
|-----------|---|---|---|---|---|---|

| PPP                 | PPP-24<br>(COMP) | PPP-25<br>(COMP) | PPP-26<br>(COMP) | PPP-27<br>(COMP) |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| IR-<br>pigmento/Sup | 0,79             | 0,79             | 0,79             | 0,79             |
| IR+D/Sup            | 0,79             | 0,79             | 0,79             | 0,79             |
| Sensibilidade       | 210              | >210             | 210              | 210              |
| Limpeza 1           | 4                | 4                | 3                | 3                |

Com todos os precursores de placas de impressão PPP-06 até PPP-27 obteve-se um bom contraste visual.

A partir dos resultados ilustrados na tabela 8  
5 pode-se concluir:

- Quando nenhum pigmento de acordo com a presente invenção se encontra presente na camada de registro de imagem, observa-se uma má limpeza (exemplos comparativos PPP-06 e PPP-08 até PPP-27).
  - 10 - Quando pigmentos de acordo com a presente invenção estão presentes na camada de registro de imagem, observa-se uma boa limpeza, uma alta sensibilidade e um contraste visual suficiente (exemplo da invenção PPP-07).
- Exemplo 3: Precursores de placas de impressão PPP-28  
15 até PPP-36

Preparação dos precursores de placas de impressão PPP-28 até PPP-36.

Realizou-se a preparação dos precursores de placas de impressão conforme descrita no exemplo 1. A  
20 Tabela 9 relaciona o peso de revestimento seco resul-

tante dos diferentes componentes dos precursores de placas de impressão.

Tabela 9: Peso de revestimento seco ( $\text{g/m}^2$ ) dos ingredientes de PPP-28 até PPP-36

| PPP                  | PPP-28<br>(COMP) | PPP-29<br>(COMP) | PPP-30<br>(INV) | PPP-31<br>(INV) | PPP-32<br>(INV) | PPP-33<br>(INV) |
|----------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| LX-02                | 0,55             | 0,55             | 0,55            | 0,55            | 0,55            | 0,55            |
| IR-01                | 0,05             | 0,05             | 0,05            | 0,05            | 0,05            | 0,05            |
| CP-02                | -                | 0,02             | -               | 0,02            | -               | -               |
| D-02                 | -                | -                | 0,018           | 0,02            | 0,025           | 0,03            |
| CD-09                | -                | -                | -               | -               | -               | -               |
| CD-10                | -                | -                | -               | -               | -               | -               |
| PAA                  | 0,046            | 0,046            | 0,046           | 0,046           | 0,046           | 0,046           |
| HEDP                 | 0,015            | 0,015            | 0,015           | 0,015           | 0,015           | 0,015           |
| FSO 100              | 0,005            | 0,005            | 0,005           | 0,005           | 0,005           | 0,005           |
| Soma de ingredientes | 0,666            | 0,686            | 0,674           | 0,682           | 0,686           | 0,696           |

5

| PPP   | PPP-34<br>(INV) | PPP-35<br>(COMP) | PPP-36<br>(COMP) |
|-------|-----------------|------------------|------------------|
| LX-02 | 0,55            | 0,55             | 0,55             |
| IR-01 | 0,05            | 0,05             | 0,05             |
| CP-02 | 0,02            | -                | -                |
| D-02  | 0,03            | -                | -                |
| CD-09 | -               | 0,02             | -                |
| CD-10 | -               | -                | 0,02             |
| PAA   | 0,046           | 0,046            | 0,046            |
| HEDP  | 0,015           | 0,015            | 0,015            |

|                           |       |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|
| FSO 100                   | 0,005 | 0,005 | 0,005 |
| Soma de ingre-<br>dientes | 0,706 | 0,686 | 0,686 |

Exposição, revelação, impressão e avaliação dos precursores de placas de impressão PPP-28 até PPP-36.

Os precursores de placas de impressão foram expostos em um configurador de placas a laser IR de cabeçote rápido de 40W Creo Trend-Setter 3244 a 210 - 180 - 150 - 120 - 90 mJ/cm<sup>2</sup> a 150 rotações por minuto (rpm) com uma tela de 200 linhas por polegada (lpi) e uma capacidade de endereçamento de 2400 dpi.

Depois da exposição os precursores de placas de impressão foram revelados em um processador VA-88 (proveniente da Agfa Gevaert NV) com um revelador TD1000 (proveniente da Agfa-Gevaert NV) seguido por encolagem utilizando-se uma solução de goma preparada como se segue:

15 A 700 ml de água desmineralizada adicionaram-se enquanto se submetiam a agitação:

77,3 ml Dowfax 3B2 (disponível comercialmente a partir de Dow Chemical)

32,6 g de diidrato citrato de trissódioe

20 9,8 g monohidrato de ácido cítrico;

Adicionou-se ainda água desmineralizada para se obterem 1000 g de solução de goma.

Depois da revelação e encolagem as placas de impressão foram montadas em uma prensa de impressão  
25 GTO46. Utilizou-se uma cobertura capaz de ser comprimi-

da e a impressão foi realizada com a fonte Agfa Prima FS101 (marca de comércio da Agfa) e tinta preta K+E 800 (marca de comércio da K&E). Utilizou-se o seguinte procedimento de partida : primeiras 5 rotações com os rolos de formação de amortecimento enganchados, então 5 rotações com os rolos de formação de amortecimento e de tinta enganchados, então iniciou-se a impressão. Realizaram-se 1,000 impressões em papel de ofsete de 80 g.

Avaliação dos precursores de placas de impressão PPP-28

10 até PPP-36.

Realizou-se a avaliação dos precursores de placas de impressão PPP-28 até PPP-36 tal como descrita no exemplo 1.

Na tabela 10 estão expostas as propriedades litográficas dos precursores de placas de impressão PPP-28 até PPP-36.

Tabela 10: Avaliação litográfica de PPP-28 até PPP-36

| PPP                | PPP-28<br>(COMP) | PPP-29<br>(COMP) | PPP-30<br>(INV) | PPP-31<br>(INV) | PPP-32<br>(INV) | PPP-33<br>(INV) |
|--------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| IR/Sup             | 0,53             | 0,53             | 0,53            | 0,53            | 0,53            | 0,53            |
| IR+D/Sup           | 0,53             | 0,53             | 0,70            | 0,72            | 0,77            | 0,82            |
| Sensibilidade<br>1 | 150              | 150              | 150             | 180             | 120             | 150             |
| Sensibilidade<br>2 | 210              | 200              | 200             | 210             | 210             | 210             |
| Limpeza 2          | 4                | 3,5              | 4,5             | 5               | 5               | 5               |

| PPP | PPP-34 | PPP-35 | PPP-36 |
|-----|--------|--------|--------|
|-----|--------|--------|--------|

|                     | (INV) | (COMP) | (COMP) |
|---------------------|-------|--------|--------|
| IR-<br>pigmento/Sup | 0,53  | 0,53   | 0,53   |
| IR+D/Sup            | 0,82  | 0,53   | 0,53   |
| Sensibilidade<br>1  | 150   | 150    | 180    |
| Sensibilidade<br>2  | 200   | 210    | 180    |
| limpeza 2           | 4,5   | 4      | 3      |

Com PPP-28, não se obtém contraste visual, com PPP-29 até PPP-36 obtém-se um bom contraste visual.

- Quando pigmentos de acordo com a presente invenção  
5 não estão presentes na camada de registro de imagem, observa-se uma má limpeza (exemplos comparativos PPP-28, PPP-29, PPP-35 e PPP-36).

- Quando estão presentes pigmentos de acordo com a presente invenção na camada de registro de imagem,  
10 observa-se uma boa limpeza, uma alta sensibilidade e um contraste visual suficiente (exemplos da invenção PPP-30 até PPP-34).

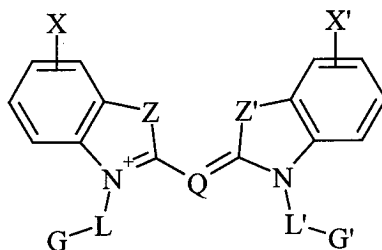
**REIVINDICAÇÕES**

1 - Precursor de placa de impressão litográfica de operação em negativo sensível ao calor, que compreende:

- 5                   - um suporte dotado de uma superfície hidrófila ou que é provido de uma camada hidrófila;  
e  
- uma camada de registro de imagem que compreende partículas de polímero termoplástico hidrófobas, um pigmento absorvedor de luz infravermelha e uma tinta;
- 10

**caracterizado por**

- o dito pigmento ser dotado de uma estrutura de acordo com a Fórmula I;



15

Fórmula I

em que

- Q representa uma cadeia de mono-, tri- ou penta metina, opcionalmente substituída;
- 20           Z e Z' independentemente representam O, NR', S ou CH=CH em que R' é um grupo alquila ou (hetero)arila opcionalmente substituído;
- X e X' independentemente representam hidrogênio, halogênio, O-CH<sub>3</sub>, um grupo alquila ou (hetero)arila op-

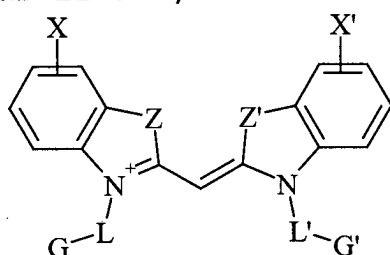
cionalmente substituído, um anel de benzeno condensado;

L e L' representam um grupo de ligação;

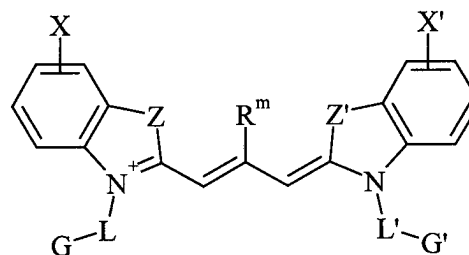
G e G' representam um grupo ácido ou sal do mesmo;

- e em que o dito pigmento tem um pico de absorção de  
5 luz mais batocrômica sob um comprimento de onda entre  
451 nm e 750 nm.

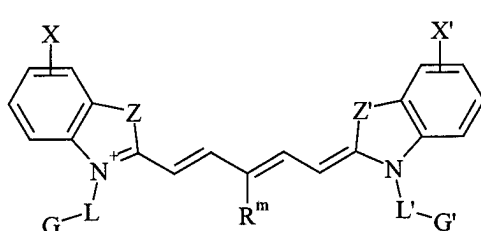
2 - Precursor de placa de impressão litográfica  
de operação em negativo sensível ao calor, de acordo  
com a reivindicação 1, **caracterizado** por o dito pigmen-  
10 to ser dotado de uma estrutura de acordo com as Fórmu-  
las II a V;



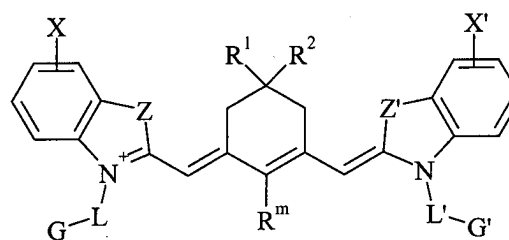
Fórmula II



Fórmula III



Fórmula IV



Fórmula V

15

em que X, X', Z, Z', L, L', G, G' têm o mesmo significa-  
do que na Fórmula I;

20 e em que R<sup>m</sup>, R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> independentemente representam H,  
alquila ou arila.

3 - Precursor de placa de impressão litográfica

de operação em negativo sensível ao calor, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** por os ditos grupos ácidos G e G' nas Fórmulas I a V serem selecionados a partir da lista que

5 consiste de:

- um grupo de ácido sulfonamida substituído;
- um grupo de ácido carboxílico;
- um grupo de ácido sulfônico;
- um grupo de ácido ditionossulfônico;
- 10 - um grupo de ácido sulfúrico;
- um grupo de ácido fosfórico;
- um grupo de ácido fosfônico.

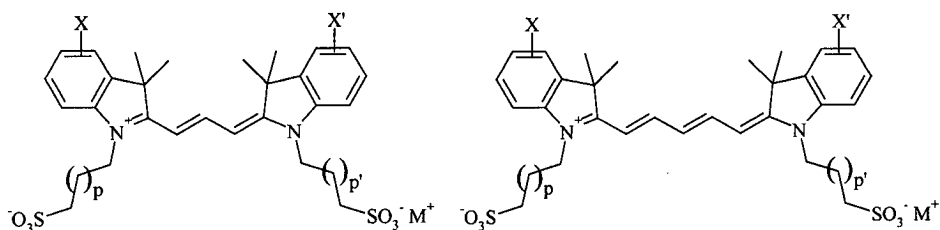
4 - Precursor de placa de impressão litográfica de operação em negativo sensível ao calor, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** por os ditos grupos de ligação L e L' nas fórmulas I até V, serem  $-(CH_2)_q-$ , em que q é um inteiro variável de 1 a 5.

15

5 - Precursor de placa de impressão litográfica de operação em negativo sensível ao calor, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado** por o dito pigmento ser dotado de uma estrutura de acordo com as Fórmulas VI ou VII;

20

25



## Fórmula VI

## Fórmula VII

em que

p e p' são inteiros variáveis de 0 a 3;

5 X e X' têm o mesmo significado que na fórmula I;

M<sup>+</sup> é um contra-íon positivo monovalente.

6 - Precursor de placa de impressão litográfica de operação em negativo sensível ao calor, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **carac-**  
 10 **terizado** por a soma das quantidades do dito pigmento de absorção de luz infravermelha e dito pigmento, sem levar em conta contra-íons opcionais, ser maior do que 0,70 mg por m<sup>2</sup> da superfície total das ditas partículas, sendo a dita superfície medida por fracionamento hidro-  
 15 dinâmico.

7 - Precursor de placa de impressão litográfica de operação em negativo sensível ao calor, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** por a soma das quantidades do dito pigmento de absorção de luz infra-  
 20 vermelha e dito pigmento ser maior do que 0,80 mg por m<sup>2</sup>.

8 - Precursor de placa de impressão litográfica de operação em negativo sensível ao calor, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **carac-**  
 25 **terizado** por o diâmetro de partícula médio das partículas termoplásticas hidrófobas, medido por espectroscopia de correlação de fótons, variar de 25 nm a 55 nm.

9 - Método para produzir uma placa de impressão

litográfica, **caracterizado** por compreender as etapas de:

- proporcionar um precursor de placa de impressão conforme descrito na reivindicação 7;
- 5           - expor o dito precursor de placa de impressão a luz infravermelha;
- revelar o dito precursor de placa de impressão exposto com uma solução de goma.

10           10 - Método para produzir uma placa de impressão litográfica, **caracterizado** por compreender as etapas de:

- proporcionar um precursor de placa de impressão conforme descrito na reivindicação 6;
- expor o dito precursor de placa de impressão
- 15   a luz infravermelha;
- revelar o dito precursor de placa de impressão exposto com uma solução aquosa alcalina.