



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 324 542**

51 Int. Cl.:

G03F 7/30 (2006.01)

B41C 1/10 (2006.01)

G03F 7/085 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05111012 .0**

96 Fecha de presentación : **21.11.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1788448**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.05.2007**

54

Título: **Método para fabricar una plancha de impresión litográfica.**

73

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

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.08.2009

72

Inventor/es: **Williamson, Alexander**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.08.2009

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 324 542 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para fabricar una plancha de impresión litográfica.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para fabricar una plancha de impresión litográfica con lo que un precursor de una plancha de impresión fotopolimérico que trabaja en negativo se expone a modo de imagen, se monta sobre una prensa y se procesa en la prensa aplicando tinta y un distribuidor de tinta para retirar las áreas no expuestas del soporte. El recubrimiento del precursor comprende un acetato de polivinilo que tiene un grado de hidrólisis menor del 60% en moles.

Antecedentes de la invención

En la impresión litográfica, lo que se denomina matriz negativa de impresión tal como una plancha de impresión se monta en un cilindro de la prensa de impresión. La matriz negativa lleva una imagen litográfica sobre su superficie y se obtiene una copia impresa aplicando tinta a dicha imagen y después transfiriendo la tinta desde la matriz negativa sobre un material de recepción, que típicamente es papel. En la impresión litográfica convencional, denominada “en húmedo”, la tinta así como una solución acuosa de distribuidor de tinta (denominado también líquido de humedecimiento) se suministran a la imagen litográfica que consiste en áreas oleófilas (o hidrófobas, es decir, que aceptan la tinta y repelen el agua) así como áreas hidrófilas (u oleófilas, es decir, que aceptan el agua y repelen la tinta). En la denominada impresión “driográfica”, la imagen litográfica consiste en áreas que aceptan la tinta y áreas a las que no se adhiere la tinta (repelentes de tinta) y durante la impresión driográfica, solo se suministra tinta a la matriz negativa.

Las matrices negativas de impresión generalmente se obtienen, mediante el método denominado de-ordenador-a-película (CtF), en el que diversas etapas previas al prensado tales como selección de la cara de los tipos, exploración, separación de color, selección, retención, distribución e imposición se consiguen digitalmente y cada selección de color se transfiere a una película de artes gráficas usando un montador de imagen. Después del procesado, la película puede usarse como una máscara para la exposición de un material de formación de imagen denominado precursor de plancha y, después del procesado de la plancha, se obtiene una plancha de impresión que puede usarse como una matriz negativa. Desde aproximadamente 1995 el método denominado “de-ordenador-a-plancha” (CtP) ha ganado mucho interés. Este método, denominado también “directo-a-la-plancha”, evita la creación de la película porque el documento digital se transfiere directamente a un precursor de la plancha de impresión mediante el denominado montador de plancha. Un precursor de la plancha de impresión para CtP a menudo se denomina plancha digital.

Las planchas digitales pueden dividirse aproximadamente en tres categorías: (i) planchas de plata, que funcionan de acuerdo con el mecanismo de transferencia de difusión de una sal de plata; (ii) planchas de fotopolímero, que contienen una composición fotopolimerizable que se endurece tras la exposición a la luz y (iii) planchas térmicas, cuyo mecanismo de formación de imagen se activa por calor o por conversión de luz a calor. Las planchas térmicas están sensibilizadas principalmente para láseres infrarrojos que emiten a 830 nm o 1064 nm. Los fotopolímeros pueden sensibilizarse para luz azul, verde o roja (es decir, un intervalo de longitud de onda entre 450 y 750 nm), para luz violeta (es decir, un intervalo de longitud de onda entre 350 y 450 nm) o para luz infrarroja (es decir, un intervalo de longitud de onda entre 750 y 1500 nm). Las fuentes láser se han usado cada vez más para exponer un precursor de la plancha de impresión que está sensibilizado a una longitud de onda láser correspondiente. Típicamente un láser Ar (488 nm) o un láser FD-YAG (532 nm) pueden usarse para exponer una plancha fotopolimérica sensibilizada a luz visible. La disponibilidad a gran escala de diodos láser azul o violeta de bajo coste desarrollados originalmente para almacenamiento de datos mediante DVD, ha posibilitado la producción de montadores de plancha que funcionan a una longitud de onda más corta. Más específicamente, los láseres semiconductores que emiten de 350 a 450 nm se han realizado usando un material InGaN. Puede usarse también un diodo láser infrarrojo que emite a aproximadamente 830 nm o un láser Nd-YAG que emite a aproximadamente 1060 nm.

Típicamente, una plancha fotopolimérica se procesa en un revelador alcalino que tiene un pH > 10 y posteriormente se engoma para proteger la plancha de contaminación, por ejemplo, por oxidación, huellas dactilares, grasas, aceite o polvo o de desperfectos, por ejemplo de arañazos durante la manipulación de la plancha.

Las planchas fotopoliméricas se describen también en la bibliografía en las que las etapas de procesado en húmedo y engomado se sustituyen por un procesado en la prensa con lo que un precursor con imagen formada se monta en una prensa y se procesa en la prensa aplicando tinta y un distribuidor de tinta para retirar las áreas no expuestas del soporte. Los métodos para preparar dichas planchas se describen en los documentos WO 93/05446, US 6.027.857, US 6.171.735, US 6.420.089, US 6.071.675, US 6.245.481, US 6.387.595, US 6.482.571, US 6.576.401, US 6.548.222, WO 03/087939, US 2003/16577 y US 2004/13968. Puede añadirse también un compuesto para aumentar la adhesión entre el recubrimiento fotopolimérico y el soporte al precursor de plancha de impresión para aumentar la resistencia de las áreas expuestas durante la etapa de procesado y para mejorar la durabilidad de la plancha en el proceso de impresión como se describe en los documentos EP 851 299, EP 1 091 251, US 2004/214105, EP 1 491 356, US 2005/39620, EP 1 495 866, EP 1 500 498, EP 1 520 694 y EP 1 557 262. El aglutinante para la capa fotopolimerizable puede seleccionarse entre una amplia lista de polímeros sin limitaciones, incluyendo polímeros orgánicos lineales que tienen propiedades formadoras de película o que tienen grupos funcionales reticulables. Los ejemplos de dichos polímeros incluyen resinas acrílicas, resinas metacrílicas, resinas de poliestireno, resinas tipo novolac, resinas de poliéster, gomas

sintéticas, goma natural y polímeros que tienen enlaces etilénicamente insaturados. Se prefieren los polímeros que tienen grupos hidrófilos y los ejemplos específicos de dichos polímeros hidrófilos se indican en la bibliografía. Los ejemplos específicos de dichos polímeros hidrófilos son ácido poli(met)acrílico y sales del mismo, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo hidrolizado que tiene un grado de hidrólisis del 60% en peso o mayor, preferiblemente del 80% en peso o mayor, polivilpirrolidona y copolímeros de polivinilpirrolidona. Sin embargo, un problema asociado con estos polímeros hidrófilos como el aglutinante en los precursores de plancha de impresión litográfica es una limpieza insuficiente de las áreas no expuestas mediante un distribuidor de tinta y tinta en una etapa de procesado en la prensa, incluso después de imprimir un alto número de hojas.

10 Sumario de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para fabricar una plancha de impresión litográfica mediante un procesado en la prensa de un precursor de plancha fotopolimérico, aunque también proporcionar una limpieza rápida. Este objeto se consigue mediante el método de la reivindicación 1, que tiene la característica específica de que la capa fotopolimerizable comprende un aglutinante de acetato de polivinilo que tiene un grado de hidrólisis menor del 60%. Los inventores encontraron inesperadamente que los alcoholes polivinílicos de alto grado de hidrólisis que, según la técnica anterior sería de esperar que estuviesen basados en su alta solubilidad en agua, no son adecuados para obtener una limpieza rápida en un procesado en la prensa sino que, por lo contrario, aquellos con un grado menor del 60% en moles sorprendentemente fueron los más adecuados. El precursor comprende adicionalmente un compuesto capaz de interaccionar con el soporte, denominado posteriormente en este documento "compuesto promotor de la adhesión", que está presente en la capa fotopolimerizable o en una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte.

Otras realizaciones específicas de la invención se definen en las reivindicaciones dependientes.

25 Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método de fabricación de una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de:

- 30 (a) proporcionar un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende
 - (i) un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto con una capa hidrófila, y
 - 35 (ii) un recubrimiento proporcionado sobre el mismo,en el que dicho recubrimiento comprende una capa fotopolimerizable y, opcionalmente, una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte,
- 40 en el que dicha capa fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable, un iniciador de polimerización y un acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, y
- en el que un compuesto promotor de la adhesión está presente en la capa intermedia o en la capa fotopolimerizable,
- 45 en el que el compuesto promotor de la adhesión es un compuesto capaz de interaccionar con dicho soporte,
- (b) exponer a modo de imagen dicho precursor,
- (c) opcionalmente, calentar el precursor en una unidad de precalentamiento,
- 50 (d) montar el precursor expuesto en un cilindro de planchas de una prensa de impresión litográfica,
- (e) revelar haciendo girar el cilindro de planchas mientras se suministra líquido de humedecimiento y/o tinta al recubrimiento, retirando de esta manera las áreas no expuestas del recubrimiento, caracterizado por que dicho acetato de polivinilo tiene un grado de hidrólisis menor del 60% en moles.

El precursor de plancha de impresión litográfica usado en el método de la presente invención trabaja en negativo y revela una imagen litográfica compuesta por áreas hidrófobas e hidrófilas en las áreas expuestas y no expuestas, respectivamente. Las áreas hidrófilas se definen mediante el soporte que tiene una superficie hidrófila o está provisto con una capa hidrófila. Las áreas hidrófobas se definen mediante el recubrimiento, endurecido tras la exposición, seguido opcionalmente de una etapa de calentamiento.

Aquí, "endurecido" significa que el recubrimiento se hace insoluble o no dispersable para el distribuidor de tinta y la tinta en la prensa y puede conseguirse por polimerización y/o reticulación del recubrimiento, opcionalmente seguido de una etapa de calentamiento para potenciar o acelerar la reacción de polimerización y/o reticulación. En esta etapa de calentamiento opcional, denominada en lo sucesivo en este documento "pre-calentamiento", el precursor de plancha se calienta, preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 80°C a 150°C y preferiblemente durante un tiempo de permanencia de aproximadamente 5 segundos a 1 minuto.

El soporte

Un soporte litográfico particularmente preferido es un soporte de aluminio granulado y anodizado electroquímicamente. El granulado y anodizado de un soporte de aluminio se conoce bien. El ácido usado para granular puede ser, por ejemplo, ácido anhídrido o ácido sulfúrico. El ácido usado para el granulado preferiblemente comprende cloruro de hidrógeno. Pueden usarse también mezclas, por ejemplo de cloruro de hidrógeno y ácido acético. Se conoce bien la relación entre los parámetros de granulado y anodizado electroquímico tales como tensión del electrodo, la naturaleza y la concentración del electrolito ácido o el consumo de energía por un lado y la calidad litográfica obtenida en términos de Ra y peso anódico (g/m^2 de Al_2O_3 formado sobre la superficie de aluminio) por otro lado. Más detalle sobre la relación entre los diversos parámetros de producción y Ra o peso anódico puede encontrarse, por ejemplo, en el artículo "Management of Change in the Aluminium Printing Industry" por F. R. Mayers, publicado en la revista ATB Metallurgie, volumen 42 nr. 1-2 (2002) pág. 69.

El soporte de aluminio anodizado puede someterse a lo que se denomina tratamiento post-anódico para mejorar las propiedades hidrófilas de su superficie. Por ejemplo, el soporte de aluminio puede silicarse tratando su superficie con una solución de silicato sódico a temperatura elevada, por ejemplo a 95°C . Como alternativa, puede aplicarse un tratamiento con fosfato que implica tratar la superficie de óxido de aluminio con una solución de fosfato que puede contener adicionalmente un fluoruro inorgánico. Adicionalmente, la superficie de óxido de aluminio puede enjuagarse con una solución de ácido cítrico o de citrato. Este tratamiento puede realizarse a temperatura ambiente o puede realizarse a una temperatura ligeramente elevada de aproximadamente 30 a 50°C . Un tratamiento interesante adicional implica enjuagar la superficie de óxido de aluminio con una solución de bicarbonato. Aún adicionalmente, la superficie de óxido de aluminio puede tratarse con ácido polivinilfosfónico, ácido polivinilmetilfosfónico, ésteres de ácido fosfórico de alcohol polivinílico, ácido polivinil sulfónico, ácido polivinil benceno sulfónico, ésteres de ácido sulfúrico de alcohol polivinílico y acetales de alcoholes polivinílicos formados por reacción con un aldehído alifático sulfonatado.

Otro tratamiento post-anódico útil puede realizarse con una solución de ácido poliacrílico de un polímero que comprende al menos un 30% en moles de unidades monoméricas de ácido acrílico por ejemplo GLASCOL E15, un ácido poliacrílico disponible en el mercado en ALLIED COLLOIDS.

El soporte de aluminio granulado y anodizado puede ser un material de tipo lámina tal como una plancha o puede ser un elemento cilíndrico tal como un manguito que puede deslizarse alrededor de un cilindro de impresión de una plancha de impresión.

El soporte puede ser también un soporte flexible que puede estar provisto con una capa hidrófila, denominada en lo sucesivo en este documento "capa base". El soporte flexible, por ejemplo, es una película de plástico o de aluminio. Los ejemplos preferidos de película de plástico son una película de polietilentereftalato, una película de polietilennafthalato, una película de acetato de celulosa, una película de poliestireno, una película de policarbonato, etc. El soporte de la película de plástico puede ser opaco o transparente.

La capa base es preferiblemente una capa hidrófila reticulada obtenida a partir de un aglutinante hidrófilo reticulado con un agente de endurecimiento tal como formaldehído, glioxal, poliisocianato o un tetra-alquilortosilicato hidrolizado. Este último se prefiere particularmente. El espesor de la capa base hidrófila puede variar en el intervalo de $0,2$ a $25\ \mu\text{m}$ y es preferiblemente de 1 a $10\ \mu\text{m}$. Pueden encontrarse más detalles de las realizaciones preferidas de esta capa base, por ejemplo, en el documento EP-A 1 025 992.

El recubrimiento

El recubrimiento sobre el soporte comprende una capa fotopolimerizable y, opcionalmente, una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte. La capa fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable, un iniciador de polimerización capaz de endurecer dicho compuesto polimerizable en las áreas expuestas y un acetato de polivinilo que tiene un grado de hidrólisis menor del 60% en moles como aglutinante. El recubrimiento comprende adicionalmente un compuesto promotor de la adhesión que es un compuesto capaz de interaccionar con el soporte y que está presente en la capa fotopolimerizable o en la capa intermedia.

El espesor del recubrimiento preferiblemente varía entre $0,4$ y $10\ \text{g/m}^2$, más preferiblemente entre $0,5$ y $5\ \text{g/m}^2$, más preferiblemente aún entre $0,6$ y $3\ \text{g/m}^2$.

La capa fotopolimerizable tiene un espesor de recubrimiento que preferiblemente varía entre $0,4$ y $5,0\ \text{g/m}^2$, más preferiblemente entre $0,5$ y $3,0\ \text{g/m}^2$, más preferiblemente aún entre $0,6$ y $2,2\ \text{g/m}^2$.

La capa intermedia opcional tiene un espesor de recubrimiento que preferiblemente varía entre $0,001$ y $1,5\ \text{g/m}^2$, más preferiblemente entre $0,003$ y $1,0\ \text{g/m}^2$, más preferiblemente aún entre $0,005$ y $0,7\ \text{g/m}^2$.

El compuesto promotor de la adhesión

El compuesto promotor de la adhesión es un compuesto capaz de interaccionar con dicho soporte, preferiblemente un compuesto que tiene un enlace etilénicamente insaturado polimerizable por adición y un grupo funcional capaz

de interaccionar con el soporte, más preferiblemente un grupo funcional capaz de interaccionar con un soporte de aluminio granulado y anodizado. Por “interaccionar” se entiende cada tipo de reacción o proceso físico y/o químico mediante el cual entre el grupo funcional y el soporte, se forma un enlace que puede ser un enlace covalente, un enlace iónico, un enlace complejo, un enlace coordinado o un enlace de tipo puente de hidrógeno y que puede formarse mediante un proceso de absorción, una reacción química, una reacción ácido-base, una reacción de formación de complejos o una reacción de un grupo quelante o un ligando. El compuesto promotor de la adhesión puede estar presente en la capa fotopolimerizable y/o en una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte.

El compuesto promotor de la adhesión puede seleccionarse entre al menos uno de los compuestos de bajo peso molecular o compuestos poliméricos como se describe en el documento EP-A 1 851 299 de la línea 22 en la página 3 a la línea 1 en la página 4, el documento EP-A 1 500 498 del párrafo [0023] en la página 7 al párrafo [0052] en la página 20, el documento EP-A 1 495 866 del párrafo [0030] en la página 5 al párrafo [0049] en la página 11, el documento EP-A 1 091 251 del párrafo [0014] en la página 3 al párrafo [0018] en la página 20 y el documento EP-A 1 520 694 del párrafo [0023] en la página 6 al párrafo [0060] en la página 19. Los compuestos preferidos son aquellos compuestos que comprenden un grupo fosfato o fosfonato como grupo funcional capaz de absorberse sobre el soporte de aluminio que comprenden un grupo reactivo con un doble enlace etilénico polimerizable por adición, especialmente aquellos descritos en el documento EP-A 851 299 de la línea 22 en la página 3 a la línea 1 en la página 4 y el documento EP-A 1 500 498 del párrafo [0023] en la página 7 al párrafo [0052] en la página 20. Se prefieren también aquellos compuestos que comprenden grupos trialcóxi-silano, en lo sucesivo en ese documento denominados también grupos “trialcóxi silano”, en los que el alquilo es preferiblemente metilo o etilo, o en los que los grupos trialcóxi silano están hidrolizados al menos parcialmente a grupos silanol, como un grupo funcional capaz de absorberse sobre el soporte, especialmente agentes de acoplamiento de silano que tienen un grupo reactivo con doble enlace etilénico polimerizable por adición como se describe en el documento EP-A 1 557 262 párrafo [0279] en la página 49 y el documento EP-A 1 495 866 del párrafo [0030] en la página 5 al párrafo [0049] en la página 11.

El compuesto promotor de la adhesión puede estar presente en la capa fotopolimerizable en una cantidad que varía entre el 1 y el 50% en peso, preferiblemente entre el 3 y el 30% en peso, más preferiblemente entre el 5 y el 20% en peso de los componentes no volátiles de la composición.

El compuesto promotor de la adhesión puede estar presente en la capa intermedia en una cantidad de al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 80% en peso, más preferiblemente al menos el 90% en peso, más preferiblemente un 100% en peso de los componentes no volátiles de la composición.

El compuesto polimerizable y el iniciador de polimerización

De acuerdo con una realización de la presente invención, dicho monómero u oligómero polimerizable es un monómero u oligómero que comprende al menos un grupo funcional epoxi o vinil éter y dicho iniciador es un generador de ácido de Bronsted capaz de generar ácidos libres, opcionalmente en presencia de un sensibilizador, tras la exposición, en lo sucesivo en este documento dicho iniciador se denomina “fotoiniciador catiónico” o “iniciador catiónico”.

Los monómeros epoxi polifuncionales adecuados incluyen, por ejemplo 3,4-epoxicicloexilmetil-3,4-epoxiciclohexano carboxilato, bis-(3,4-epoxicicloexilmetil adipato, resina epoxi difuncional de bisfenol A y epiclorhidrina y resina epoxi multifuncional de epiclorhidratetrafenilol etano.

Los fotoiniciadores catiónicos adecuados incluyen, por ejemplo, hexafluoroantimonato de triarilsulfonio, hexafluorofosfato de triarilsulfonio, hexafluoroantimonato de diariliodonio, y s-triazina sustituida con haloalquilo. Se observa que la mayoría de los iniciadores catiónicos son también iniciadores de radicales libres, porque además de generar ácido de Bronsted, generan también radicales libres durante la fotodescomposición o descomposición térmica.

De acuerdo con una realización más preferida de la presente invención, dicho monómero u oligómero polimerizable es un compuesto etilénicamente insaturado, que tiene al menos un grupo etilénico terminal, en lo sucesivo en este documento denominado “monómero polimerizable por radicales libres” y dicho iniciador puede ser un compuesto, capaz de generar radicales libres, opcionalmente en presencia de un sensibilizador, tras la exposición, denominándose en lo sucesivo en ese documento dicho iniciador “iniciador por radicales libres”.

Los monómeros polimerizables por radicales libres adecuados pueden incluir, por ejemplo, monómeros de (met)acrilato multifuncionales (tales como esteres de (met)acrilato de etilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, etilenglicol etoxilado y trimetilpropano etoxilado, (met)acrilato uretanado multifuncional y met(acrilato) epoxilado, y diacrilatos de amina oligoméricos. Los monómeros (met)acrílicos pueden tener también otro grupo de doble enlace o epóxido, además del grupo (met)acrilato. Los monómeros de (met)acrilato pueden contener también una funcionalidad ácida (tal como ácido carboxílico) o básica (tal como amina).

Cualquier iniciador por radicales libres capaz de generar radicales libres directamente o en presencia de un sensibilizador tras la exposición puede usarse como el iniciador por radicales libres de esta invención. Los iniciadores por radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo los derivados de acetofenona (tales como 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, y 2-metil-1-[4-(metiltio) fenil-2-morfolino propan-1-ona]; benzofenona; bencilo; cetocumarina (tales como 3-benzoil-7-metoxi cumarina y 7-metoxi cumarina); xantona; tioxantona; benzofina o una antraquinona sustituida con alquilo; sales onio (tales como hexafluoroantimonato de diariliodonio, triflato de diariliodonio, hexafluoroantimonato de

(4-(2-hidroxitetradeciloxi)-fenil) feniliodonio, hexafluorofosfato de triarilsulfonio, p-toluenosulfonato de triarilsulfonio, hexafluoroantimonato de (3-fenilpropan-2-onil) triaril fosfonio, y hexafluorofosfato de N-etoxi(2-metil)piridinio, y sales onio como se describe en las Patentes de Estados Unidos N° 5.955.238, 6.037.098, y 5.629.354); sales borato (tales como tetrabutilamonio trifenil(n-butil)borato, tetraetilamonio trifenil(n-butil)borato, difeniliodonio tetrafenilborato, y trifenilsulfonio trifenil(n-butil)borato, y sales borato como se describe en las Patente de Estados Unidos N° 6.232.038 y 6.218.076); s-triazinas sustituidas con haloalquilo (tales como 2,4-bis(triclorometil)-6-(p-metoxi-es-tiril)-s-triazina, 2,4-bis(triclorometil)-6-(4-metoxinaft-1-il)-s-triazina, 2,4-bis(triclorometil)-6-piperonil-s-triazina, y 2,4-bis(triclorometil)-6-[(4-etoxi-etil-enoxi)-fen-1-il]-s-triazina, y s-triazinas como se describe en las Patentes de Estados Unidos N° 5.955.238, 6.037.098, 6.010.824 y 5.629.354); y titanoceno (bis(eta-9-2,4-ciclopentadien-1-il) bis [2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)fenil] titanio). La sales onio, las sales borato y s-triazina son los iniciadores por radicales libres preferidos. Las sales de diariliodonio y las sales de triarilsulfonio son las sales onio preferidas. Las sales de triarilalquilborato son las sales de borato preferidas. Las s-triazinas sustituidas con triclorometilo son las s-triazinas preferidas.

Los iniciadores de fotopolimerización conocidos pueden usarse en la composición de la presente invención, en una realización preferida de la presente invención, la composición fotopolimerizable de acuerdo con la presente invención comprende un compuesto de hexaaril-bisimidazol (HABI; dímero de triaril-imidazol) como un iniciador de la fotopolimerización solo o en combinación con otros fotoiniciadores.

Un procedimiento para la preparación de hexaarilbisimidazol se describe el documento DE 1470 154 y su uso en composiciones fotopolimerizables se documenta en los documentos EP 24 629, EP 107 792, US 4 410 621, EP 215 453 y DE 3 211 312. Los derivados preferidos son, por ejemplo, 2,4,5,2',4',5'-hexafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-bromofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2,4-diclorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetraquis(3-metoxifenil)bisimidazol, 2,2'-bis(2-clorofenil)-4,5,4',5'-tetraquis(3,4,5-trimetoxifenil)-bisimidazol, 2,5,2',5'-tetraquis(2-clorofenil)-4,4'-bis(3,4-dimetoxifenil)bisimidazol, 2,2'-bis(2,6-diclorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-nitrofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-di-o-tolil-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol, 2,2'-bis(2-etoxifenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol y 2,2'-bis(2,6-difluorofenil)-4,5,4',5'-tetrafenilbisimidazol. La cantidad de fotoiniciador HABI típicamente varía del 0,01 al 30% en peso, preferiblemente del 0,5 al 20% en peso, respecto al peso total de los componentes no volátiles de la composición fotopolimerizable.

Puede obtenerse una sensibilidad muy alta en el contexto de la presente invención por combinación de un abrillantador óptico como sensibilizador y un hexaarilbisimidazol como fotoiniciador.

Las clases adecuadas de fotoiniciadores distintos de los compuesto de hexaarilbisimidazol pueden incluir cetonas aromáticas, sales onio aromáticas, peróxidos orgánicos, compuestos tio, compuestos de cetooxima éster, compuestos de borato, compuestos azinio, compuestos de metaloceno, compuestos de éster activo y compuestos que tienen un enlace carbono-halógeno, aunque preferiblemente la composición comprende un iniciador de fotopolimerización que no comprende boro y el iniciador de la fotopolimerización particularmente preferido no comprende un compuesto de boro. Muchos ejemplos específicos de fotoiniciadores adecuados para la presente invención pueden encontrarse en el documento EP-A 1 091 247. Otros iniciadores preferidos son trihalometil sulfonas.

Preferiblemente, los compuestos de hexaarilbisimidazol y/o compuestos de metaloceno pueden usarse solos o en combinación con otros fotoiniciadores adecuados, en particular con cetonas aromáticas, sales onio aromáticas peróxidos orgánicos, compuestos tio, compuestos cetoxima éster, compuestos de azinio, compuestos de éster activo o compuestos que tienen un enlace carbono-halógeno.

En una realización preferida de la presente invención los compuestos de hexaarilbisimidazol constituían más del 50% en moles, preferiblemente al menos el 80% en moles y particularmente preferiblemente a menos el 90% en moles de todos los fotoiniciadores usados en la composición fotopolimerizable de la presente invención.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, dicho monómero u oligómero polimerizable puede ser una combinación de un monómero u oligómero que comprende al menos un grupo funcional epoxi o éter vinílico y un compuesto etilénicamente insaturado polimerizable, que tiene al menos un grupo etilénico terminal, y dicho iniciador puede ser una combinación de un iniciador catiónico y iniciador por radicales libre. Un monómero u oligómero que comprende al menos un grupo funcional epoxi o éter vinílico y un compuesto etilénicamente insaturado polimerizable que tiene al menos un grupo etilénico terminal puede ser el mismo compuesto en el que el compuesto contiene tanto un grupo etilénico como un grupo epoxi o éter vinílico. Los ejemplos de dichos compuestos pueden incluir monómeros acrílicos con funcionalidad epoxi, tales como acrilato de glicidilo. El iniciador por radicales libres y el iniciador catiónico pueden ser el mismo compuesto si el compuesto es capaz de generar tanto radicales libres como ácido libre. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen sales onio tales como hexafluoroantimonato de diariliodonio y s-triazinas tales como 2,4-bis(triclorometil)-6-[(4-etoxietilenoxi)-fen-1-il]-s-triazina que son capaces de generar tanto radicales libres como ácido libre en presencia de un sensibilizador.

La capa fotopolimerizable puede comprender también un monómero multifuncional. Este monómero contiene al menos dos grupos funcionales seleccionados entre un grupo etilénicamente insaturado y/o un grupo epoxi o éter vinílico. Los monómeros multifuncionales particulares para usar en el recubrimiento fotopolimérico se describen en los documentos US 6.410.205, US 5.049.479, EP 1079276, 1369232, EP 1369231 EP 1341040, US 2003/0124460,

EP 1241002, EP 1288720 y en el libro de referencia que incluye las referencias citadas: Chemistry & Technology UV & EB formulation for coatings, inks & paints - Volumen 3 - Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerisation de K. K. Dietliker - Editado por P.K.T. Oldring - 1991 - ISBN 0 947798161. Se prefieren particularmente los monómeros multifuncionales de (met)acrilato de uretano, que pueden usarse solos o en combinación con otros monómeros multifuncionales de (met)acrilato.

La capa fotopolimerizable puede comprender también un co-iniciador. Típicamente, se usa un co-iniciador en combinación con un iniciador por radicales libres y/o un iniciador catiónico. Los co-iniciadores particulares para usar en el recubrimiento fotopolimérico se describen en los documentos US 6,410,205, US 5,049,479, EP 1079276, EP 1369232, EP 1369231 EP 1341040, US 2003/0124460, EP 1241002, EP 1288720 y en el libro de referencia que incluye las referencias citadas: Chemistry & Technology UV & EB formulation for coatings, inks & paints - Volumen 3 -Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerisation de K. K. Dietliker - Editado por P.K.T. Oldring - 1991 - ISBN 0 947798161.

La capa fotopolimerizable puede comprender también un inhibidor. Los inhibidores particulares para usar en el recubrimiento fotopolimérico se describen en los documentos US 6.410.205, EP 1288720 y en la solicitud de patente no publicada EP-A 04101955, presentada el 6/5/2004.

El acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado como aglutinante de la capa fotopolimerizable

El aglutinante de la capa fotopolimerizable en la presente invención es un acetato de polivinilo que tiene un grado de hidrólisis del 60% en moles, preferiblemente tiene un grado de hidrólisis de como máximo el 58% y de al menos el 20% en moles, más preferiblemente tiene un grado de hidrólisis de como máximo el 56% en moles y al menos del 40% en moles. Como resultado de la hidrólisis se obtiene un copolímero de acetato de vinilo y alcohol vinílico. El recubrimiento que comprende este acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado en la capa polimerizable presenta una limpieza excelente de las áreas no expuestas después de un pequeño número de hojas impresas en la etapa de procesado en la prensa. Por limpieza se entiende una retirada completa del recubrimiento en las áreas no expuestas mediante el distribuidor de tinta y la tinta en una etapa de procesado en la prensa, revelando la superficie hidrófila del soporte. Las áreas no expuestas se hacen hidrófilas, aceptando la solución de distribuidor de tinta durante la impresión.

Los ejemplos de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado de acuerdo con la presente invención son

POL-01: ALCOTEX 552P, un acetato de polivinilo con un grado de hidrólisis del 54,0-57,0% en moles, disponible en el mercado en SYNTHOMER Limited, RU.

POL-02: ALCOTEX 55-002H, un acetato de polivinilo con un grado de hidrólisis del 54,0-57,0% en moles, disponible en el mercado en SYNTHOMER Limited, RU.

POL-03: ALCOTEX WD100, un acetato de polivinilo con un grado de hidrólisis del 42,0-45,0% en moles, disponible en el mercado en SYNTHOMER Limited, RU.

POL-04: ALCOTEX WD200, un acetato de polivinilo con un grado de hidrólisis del 42,0-45,0% en moles, disponible en el mercado en SYNTHOMER Limited, RU.

POL-05: ALCOTEX WD30, un acetato de polivinilo con un grado de hidrólisis del 48,5% en moles, disponible en el mercado en SYNTHOMER Limited, RU.

POL-06: POLYVIOL W45/450, un acetato de polivinilo con un grado de hidrólisis del 42,0-50,0% en moles, disponible en el mercado en WACKER.

POL-07: Gohsefimer LL02, un acetato de polivinilo con un grado de hidrólisis del 45,0-51,0% en moles, disponible en el mercado en Nippon Gohsei.

POL-08: Alcotex 25 002, un acetato de polivinilo con un grado de hidrólisis del 25% en moles, disponible en el mercado en SYNTHOMER Limited, RU.

POL-09: Alcotex 20 009, un acetato de polivinilo con un grado de hidrólisis del 20% en moles, disponible en el mercado en SYNTHOMER Limited, RU.

POL-10: Gohsefimer L5407, un acetato de polivinilo con un grado de hidrólisis del 34,0-38,0% en moles, disponible en el mercado en Nippon Gohsei.

POL-11: Gohsefimer L7514, un acetato de polivinilo con un grado de hidrólisis del 34,0-38,0% en moles, disponible en el mercado en Nippon Gohsei.

La viscosidad del polivinilo parcialmente hidrolizado de la presente invención varía preferiblemente entre 3 y 60 mPa.s, más preferiblemente entre 4 y 30 mPa.s, más preferiblemente aún entre 4 y 25 mPa.s. La viscosidad se mide en una solución acuosa al 4% en peso a 20°C como se define en DIN 53 015. El peso molecular medio Pm del acetato de

polivinilo parcialmente hidrolizado de la presente invención varía preferiblemente entre 5.000 y 500.000 g/mol, más preferiblemente entre 10.000 y 400.000 g/mol, aún más preferiblemente entre 15.000 y 250.000 g/mol.

La cantidad de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado de la presente invención en la capa fotopolimerizable generalmente varía del 10 al 90% en peso, preferiblemente del 20 al 80% en peso, respecto al peso total de los componentes no volátiles de la composición.

Otros aglutinantes de la capa fotopolimerizable

La capa fotopolimerizable puede comprender adicionalmente también otro aglutinante mezclado con el acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado de la presente invención. El aglutinante adicional puede seleccionarse entre un amplio conjunto de polímeros orgánico. Pueden usarse también composiciones de diferentes aglutinantes. Los aglutinantes útiles incluyen, por ejemplo, polialquileño clorado (en particular polietileno clorado y polipropileno clorado), alquil ésteres o alquénil ésteres de ácido polimetacrílico (en particular (met)acrilato de polimetilo, (met)acrilato de polietilo, (met)acrilato de polibutilo, (met)acrilato de poliisobutilo, (met)acrilato de polihexilo, (met)acrilato de poli(2-etilhexilo) y (met)acrilato de polialquilo, copolímeros de alquil ésteres o alquénil ésteres de ácido (met)acrílico con otros monómeros copolimerizables (en particular con (met)acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno y/o butadieno), cloruro de polivinilo (PVC, copolímeros de cloruro de vinilo/(met)acrilonitrilo, cloruro de polivinilideno (PVDC), copolímeros de cloruro de vinilideno/(met)acrilonitrilo, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, polivinil pirrolidona, copolímeros de vinil pirrolidona o vinil pirrolidona alquilada, polivinil caprolactama, copolímeros de vinil caprolactama, poli(met)acrilonitrilo, copolímeros de (met)acrilonitrilo/estireno, copolímeros de (met)acrilamida/(met)acrilato de alquilo, terpolímeros de (met)acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), poliestireno, poli(α -metilestireno), poliamidas, poliuretanos, poliésteres, metil celulosa, etil celulosa, acetil celulosa, hidroxil-(alquil C₁-C₄)celulosa, carboximetil celulosa, polivinil formal y polivinil butiral. Los aglutinantes particularmente preferidos son polímeros que tienen vinilcaprolactama, vinilpirrolidona o vinilpirrolidona alquilada como unidades monoméricas. Los polímeros de vinilpirrolidona alquilada pueden obtenerse injertando alfa-olefinas sobre la estructura del polímero de vinilpirrolidona. Los ejemplos típicos de dichos productos son los polímeros Agrimer AL Graft disponibles en el mercado en ISP. La longitud del grupo de alquilación puede variar de C₄ a C₃₀. Otros aglutinantes útiles son aglutinantes que contienen grupos carboxilo, en particular copolímeros que contienen unidades monoméricas de ácidos carboxílicos α,β -insaturados o unidades monoméricas de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados (preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido protónico, ácido vinilacético, ácido maleico o ácido itacónico). Mediante el término "copolímeros" en el contexto de la presente invención se entienden polímeros que contienen unidades de al menos 2 monómeros diferentes, así como también terpolímeros y polímeros mixtos superiores. Los ejemplos particulares de copolímeros útiles son aquellos que contienen unidades de ácido (met)acrílico y unidades de (met)acrilatos de alquil, (met)acrilatos de alilo y/o (met)acrilonitrilo así como copolímeros que contienen unidades de ácido crotónico y unidades de (met)acrilatos de alquilo y/o copolímeros de (met)acrilonitrilo y ácido vinilacético/(met)acrilato de alquilo. Son adecuados también los copolímeros que contienen unidades de anhídrido maleico o monoalquil ésteres de ácido maleico. Entre estos están, por ejemplo, los copolímeros que contienen unidades de anhídrido maleico y estireno, éteres o ésteres insaturado o hidrocarburos alifáticos insaturados y los productos de esterificación obtenidos a partir de dichos copolímeros. Otros aglutinantes adecuados son productos que pueden obtenerse a partir de la conversión de polímeros que contienen hidroxilo con anhídridos dicarboxílicos intramoleculares. Otros aglutinantes útiles son polímeros en los que están presentes grupos con átomos de hidrógeno ácido, algunos o todos los cuales se convierten con isocianatos activados. Los ejemplos de estos polímeros son productos obtenidos por conversión de polímeros que contienen hidroxilo con isocianatos de sulfonilo alifáticos o aromáticos o isocianatos de ácido fosfínico. También son adecuados polímeros con grupos hidroxilo alifáticos o aromáticos, por ejemplo copolímeros que contienen unidades de (met)acrilatos de hidroxialquil, alcohol alílico, hidroxiestireno o alcohol vinílico, así como resinas epoxi, con la condición de que porten un número suficiente de grupos OH libres. El aglutinante útil particular y los aglutinantes reactivos útiles particulares se describen en los documentos EP 1 369 232, EP 1 369 231, EP 1 341 040, US 2003/0124460, EP 1 241 002, EP 1 288 720, US 6.027.857, US 6.171.735 y US 6.420.089. Otros aglutinantes preferidos se describen en el documento EP 152 819 B1 en la página 2 línea 50 - página 4 línea 20 y en el documento EP 1 043 627 B1 en el párrafo [0013] en la página 3.

El aglutinante polimérico puede comprender también una estructura hidrófoba y grupos colgantes que incluyen, por ejemplo, un segmento hidrófilo de poli(óxido de alquileño). El aglutinante polimérico puede incluir también grupos ciano colgantes unidos a la estructura hidrófoba. Puede emplearse también una combinación de dichos aglutinantes. Generalmente, el aglutinante polimérico es un sólido a temperatura ambiente y es típicamente un termoplástico no elastomérico. El aglutinante polimérico comprende tanto regiones hidrófilas como hidrófobas, que se cree que son importantes para potenciar la diferenciación de las áreas expuestas y no expuestas facilitando la capacidad de revelado. Generalmente, el aglutinante polimérico se caracteriza por un peso molecular medio en número (Mn) en el intervalo de aproximadamente 10.000 a 250.000, más habitualmente en el intervalo de aproximadamente 25.000 a 200.000. La composición polimerizable puede comprender partículas discretas del aglutinante polimérico. Preferiblemente las partículas discretas son partículas del aglutinante polimérico que están suspendidas en la composición polimerizable. La presencia de partículas discretas tiende a promover la capacidad de revelado de las áreas no expuestas. Los ejemplos específicos de aglutinantes poliméricos de acuerdo con esta realización se describen en los documentos US 6.899.994, 2004/0260050, US2005/0003285, US2005/0170286 y US2005/0123853. Además del aglutinante polimérico de esta realización la capa que puede formar imagen puede comprender adicionalmente uno o más co-aglutinantes. Los co-aglutinantes típicos son polímeros solubles en agua o dispersables en agua, tales como derivados

de celulosa, alcohol polivinílico, ácido poliacrílico, ácido poli(met)acrílico, poli vinil pirrolidona, poli-lactida, ácido poli vinil fosfónico, copolímero sintéticos tales como el copolímero de un (met)acrilato de alcoxi polietilenglicol. Los ejemplos específicos de co-aglutinantes se describen en los documentos US2004/0260050, US2005/0003285 y US2005/0123853. Los precursores de la plancha de impresión, cuya capa de formación de imagen comprende un aglutinante y opcionalmente un co-aglutinante de acuerdo con esta realización, descritos con más detalle en los documentos US2004/0260050, US2005/0003285 y US2005/0123853, comprenden opcionalmente un recubrimiento superior y una capa intermedia.

10 *Tensioactivo*

Pueden añadirse diversos tensioactivos en la capa fotopolimerizable para permitir o potenciar la capacidad de revelado del precursor con una solución de goma. Pueden usarse tanto tensioactivos poliméricos como moleculares pequeños. Se prefieren los tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos no iónicos preferidos son polímeros y oligómeros que contienen uno o más segmentos poliéter (tal como polietilenglicol, polipropilenglicol y copolímero de etilenglicol y propilenglicol). Los ejemplos de tensioactivos no iónicos preferidos son copolímeros de bloque de propilenglicol y etilenglicol (denominado también copolímero de bloque de óxido de propileno y óxido de etileno); oligómeros de acrilato etoxilados o propoxilados; y alquifenoles polietoxilados y alcoholes grasos polietoxilados. El tensioactivo no iónico se añade preferiblemente en una cantidad que varía entre el 0,1 y 30% en peso del recubrimiento, más preferiblemente entre el 0,5 y el 20% y más preferiblemente aún entre el 1 y el 15%.

Sensibilizador

La composición fotocurable puede comprender también un sensibilizador. Los sensibilizadores altamente preferidos son sensibilizadores absorbentes de luz violeta, que tienen un espectro de absorción entre 350 nm y 450 nm, preferiblemente entre 370 nm y 420 nm, más preferiblemente entre 390 nm y 415 nm. Los sensibilizadores preferidos particulares se describen en el documento EP 1 349 006 párrafo [0007] a [0009], documento EP-A-3103499, presentado el 22/09/2003 y el documento WO 2004/047930, incluyendo la referencias citadas en esta solicitudes de patente. Otros sensibilizadores altamente preferidos son tintes absorbentes de luz infrarroja, que tienen un espectro de absorción entre 750 nm y 1300 nm, preferiblemente entre 780 nm y 1200 nm, más preferiblemente entre 800 nm y 1100 nm. Los sensibilizadores preferidos son tintes de heptametinaciano, especialmente los tintes descritos en el documento EP 1 359 008 del párrafo [0030] al [0032]. Otros sensibilizadores preferidos son sensibilizadores absorbentes de luz azul, verde o roja, que tienen un espectro de absorción entre 450 nm y 750 nm. Los sensibilizadores útiles pueden seleccionarse entre los tintes sensibilizadores descritos en los documentos US 6.410.205, US 5.049.479, EP 1 079 276, EP 1 369 232, EP 1 369 231, EP 1 341 040, US 2003/0124460, EP 1 241 002 y EP 1 288 720.

Agente de impresión

La capa fotopolimerizable u otra capa del recubrimiento puede comprender también un agente de impresión, es decir, un compuesto que sea capaz de cambiar el color del recubrimiento tras la exposición. Después de la exposición a modo de imagen del precursor, se produce una imagen visible, denominada en lo sucesivo en este documento "imagen de impresión". El contraste de la imagen formada después de la exposición tiene que ser tan alto como sea posible. El contraste de la imagen formada después de la exposición tiene que ser tan alto como sea posible. Esto posibilita al usuario final establecer inmediatamente si el precursor se ha expuesto ya o no, para inspeccionar la calidad de la imagen sobre la plancha de impresión y distinguir las diferentes selecciones de color. Como el revelado de la plancha no se realiza antes de empezar el proceso de impresión, una inspección y discriminación previa de la plancha no es posible a menos que la imagen de impresión se forme mediante la exposición a modo de imagen. Un alto contraste de la imagen de impresión se define por una distancia de color de al menos 3, medida entre las áreas expuestas y no expuestas, preferiblemente al menos 4. La distancia de color se define por las coordenadas de color CIE, luminosidad y cromaticidad, como se describe en CIE 15.2-1986: Colorimetry, CIE 1116-1995: Industrial Colour Difference Evaluation, o R.W.G. Hunt en Measuring Colour, segunda edición, editado en 1992 por Ellis Harwood Limited, Inglaterra y se calculan a partir de la curva de densidad espectral de las áreas expuestas y no expuestas siguiendo las fórmulas de "CIE 1976 Colour Difference" como se describe en el mismo documento.

El agente de impresión puede ser un compuesto como se describe en el documento EP-A 1 491 356 párrafos [0116] a [0119] en las páginas 19 y 20 y en el documento US 2005/8971 párrafos [0168] a [0172] en la página 17. Los agentes de impresión preferidos son los compuestos descritos en la solicitud PCT no publicada PCT/EP 2005/053141, presentada el 1 de julio de 2005, de la línea 1 página 9 a la línea 27 página 20. Los más preferidos son los tintes IR como se describe en la solicitud de patente no publicada EP 05 105 440, presentada el 21 de junio de 2005, de la línea 32 página 5 a la línea 9 página 32. Los tintes IR de esta solicitud pueden añadirse al recubrimiento de la presente invención o pueden sustituir, al menos parcialmente, al compuesto absorbente de IR presente en el recubrimiento de la presente invención.

Colorante

La capa fotopolimerizable u otra capa del recubrimiento puede comprender también un colorante. El colorante puede ser un tinte o un pigmento. Puede usarse un tinte o pigmento como colorante cuando la capa, que comprende el tinte o pigmento, es coloreada para el ojo humano.

El colorante puede ser un pigmento. Pueden usarse diversos tipos de pigmentos tales como pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos, negro de humo, pigmentos metálicos en polvo y pigmentos fluorescentes. Se prefieren los pigmentos orgánicos.

Los ejemplos específicos de pigmentos orgánicos incluyen pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinacridona-quinona, pigmentos de dioxazina, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de antrapirimidina, pigmentos de antratróna, pigmentos de indantróna, pigmentos de flavantróna, pigmentos de perileno, pigmentos de dicetopirrololpirrol, pigmentos de perinona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de antraquinona, pigmentos de tioíndigo, pigmentos de bencimidazolona, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de azometina y pigmentos azo.

Los ejemplos específicos de pigmentos que pueden usarse como colorante son los siguientes: en este documento (I.C. es una abreviatura para índice de color; como un pigmento coloreado azul se entiende un pigmento que parece azul para el ojo humano; los otros pigmentos coloreados deben entenderse de una manera análoga):

- Pigmentos coloreados azules que incluyen I.C. Pigmento Azul 1, I.C. Pigmento Azul 2, I.C. Pigmento Azul 3, I.C. Pigmento Azul 15 : 3, I.C. Pigmento Azul 15 : 4, I.C. Pigmento Azul 15 : 34, I.C. Pigmento Azul 16, I.C. Pigmento Azul 22, I.C. Pigmento Azul 60 y similares; y I.C. Azul Vat 4, I.C. Azul Vat 60 y similares;

- Pigmentos coloreados rojos que incluyen I.C. Pigmento Rojo 5, I.C. Pigmento Rojo 7, I.C. Pigmento Rojo 12, I.C. Pigmento Rojo 48 (Ca), I.C. Pigmento Rojo 48 (Mn), I.C. Pigmento Rojo 57 (Ca), I.C. Pigmento Rojo 57 : 1, I.C. Pigmento Rojo 112, I.C. Pigmento Rojo 122, I.C. Pigmento Rojo 123, I.C. Pigmento Rojo 168, I.C. Pigmento Rojo 184, I.C. Pigmento Rojo 202, y I.C. Pigmento Rojo 209;

- Pigmentos coloreados amarillos que incluyen I.C. Pigmento Amarillo 1, I.C. Pigmento Amarillo 2, I.C. Pigmento Amarillo 3, I.C. Pigmento Amarillo 12, I.C. Pigmento Amarillo 13, I.C. Pigmento Amarillo 14C, I.C. Pigmento Amarillo 16, I.C. Pigmento Amarillo 17, I.C. Pigmento Amarillo 73, I.C. Pigmento Amarillo 74, I.C. Pigmento Amarillo 75, I.C. Pigmento Amarillo 83, I.C. Pigmento Amarillo 93, I.C. Pigmento Amarillo 95, I.C. Pigmento Amarillo 97, I.C. Pigmento Amarillo 98, I.C. Pigmento Amarillo 109, I.C. Pigmento Amarillo 110, I.C. Pigmento Amarillo 114, I.C. Pigmento Amarillo 128, I.C. Pigmento Amarillo 129, I.C. Pigmento Amarillo 138, I.C. Pigmento Amarillo 150, I.C. Pigmento Amarillo 151, I.C. Pigmento Amarillo 154, I.C. Pigmento Amarillo 155, I.C. Pigmento Amarillo 180, y I.C. Pigmento Amarillo 185;

- Pigmentos coloreados naranjas que incluyen I.C. Pigmento Naranja 36, I.C. Pigmento Naranja 43, y una mezcla de estos pigmentos. Los pigmentos coloreados verdes incluyen I.C. Pigmento Verde 7, I.C. Pigmento Verde 36, y una mezcla de estos pigmentos;

- Pigmentos coloreados negros que incluyen: aquellos fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation, por ejemplo, N° 2300, N° 900, MCF 88, N° 33, N° 40, N° 45, N° 52, MA 7, MA 8, MA 100, y N° 2200 B; aquellos fabricados por Columbian Carbon Co., Ltd., por ejemplo, Raven 5750, Raven 5250, Raven 5000, Raven 3500, Raven 1255, y Raven 700; aquellos fabricados por Cabot Corporation, por ejemplo, Regal 400 R, Regal 330 R, Regal 660 R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, y Monarch 1400; y aquellos fabricados por Degussa, por ejemplo, Color Negro FW1, Color Negro FW 2, Color Negro FW 2 V, Color Negro FW 18, Color Negro FW 200, Color Negro S 150, Color Negro S 160, Color Negro S 170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140 U, Negro Especial 6, Negro Especial 5, Negro Especial 4A, y Negro Especial 4.

Pueden usarse también otros tipos de pigmentos tales como pigmentos marrones, pigmentos violeta, pigmentos fluorescentes y pigmentos metálicos en polvo como colorante. Los pigmentos pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más pigmentos como colorante.

Se prefieren los pigmentos de color azul, incluyendo los pigmentos cian.

Los pigmentos pueden usarse con o sin someterlos a tratamiento superficial de las partícula de pigmento. Preferiblemente, los pigmentos se someten a un tratamiento superficial. Los métodos para tratamiento superficial incluyen métodos de aplicación de un recubrimiento superficial de resina, los métodos de aplicación de tensioactivo y los métodos de enlace de un material reactivo (por ejemplo, un agente de acoplamiento de silano, un compuesto epoxi, poliisocianato o similares) a la superficie del pigmento. Los ejemplos adecuado de pigmentos con tratamiento superficial son los pigmentos modificados descritos en el documento WO 02/04210. Específicamente los pigmentos modificados de color azul descritos en el documento WO 02/04210 se prefieren como colorantes en la presente invención.

Los pigmentos tienen un tamaño de partícula que es preferiblemente menor de 10 μm , más preferiblemente menor de 5 μm y especialmente preferiblemente menor de 3 μm . El método para dosificar los pigmentos puede ser cualquier método de dispersión conocido que se usa para la producción de tinta o tóner o similares. Las máquinas de dispersión

incluyen un dispersador ultrasónico, un molino de arena, una molidora, un molino de perlas, un súper molino, un molino de bolas, un impulsor, un dosificador, un molino KD, un molino coloidal, un dinatrón, un molino de tres rodillos y un amasador de prensa. Los detalles de los mismos se describen en "Latest Pigment Applied Technology" (CMC Publications, publicado en 1986).

Un agente de dispersión puede omitirse en la preparación de las dispersiones de los denominados pigmentos auto-dispersables. Los ejemplos específicos de los pigmentos auto-dispersables son pigmentos que se someten a un tratamiento superficial de manera que la superficie del pigmento es compatible con el líquido dispersado. Los ejemplos típicos de pigmentos auto-dispersables en un medio acuoso son pigmentos que tienen grupos iónicos o ionizables o cadenas de óxido de polietileno acoplados a la superficie de la partícula. Los ejemplos de grupos iónicos o ionizables son grupos ácidos o sales de los mismos tales como el grupo ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico o ácido fosfónico y sales de metales alcalinos de estos ácidos. Los ejemplos adecuados de pigmentos auto-dispersables se describen en el documento WO 02/04210 y estos se prefieren en la presente invención. Se prefieren los pigmentos auto-dispersables de color azul en el documento WO 02/04210.

Típicamente, la cantidad de pigmento en el recubrimiento puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,005 g/m² a 2 g/m², preferiblemente aproximadamente 0,007 g/m² a 0,5 g/m², más preferiblemente de aproximadamente 0,01 g/m² a 0,2 g/m², más preferiblemente aún de aproximadamente 0,01 g/m² a 0,1 g/m².

El colorante puede ser también un tinte. Puede usarse cualquier tinte conocido, tal como los tintes disponibles en el mercado o los tintes descritos, por ejemplo, en "Dye Handbook" (editado por la Organic Synthetic Chemistry Association, publicado en 1970) que son coloreados para el ojo humano, pueden usarse como colorante en el recubrimiento fopolimerizable. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen tintes azo, tintes azo de sal-complejo metálico, tintes azo de pirazolona, tintes de antraquinona, tintes de ftalocianina, tintes de carbonio, tintes de quinonimina, tintes de metina y similares. Se prefieren los tintes de ftalocianina. Los tintes adecuados son tintes orgánicos formadores de sal y pueden seleccionarse entre tintes solubles en aceite y tintes básicos. Los ejemplos específicos de los mismos son (en este documento IC es una abreviatura para índice de color): Aceite Amarillo 101, Aceite Amarillo 103, Aceite Rosa 312, Aceite Verde BG, Aceite Azul GOS, Aceite Azul 603, Aceite Negro BY, Aceite Negro BS, Aceite Negro T-505, Victoria Azul Puro, Violeta de Cristal (IC42555), Violeta de Metilo (IC42535), Violeta de Etilo, Rodamina B (IC415170B), Verde Malaquita (IC42000), Azul de Metileno (IC52015). También los tintes descritos en el documento GB 2 192 729 pueden usarse como colorante.

Típicamente, la cantidad de tinte en el recubrimiento puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,05 g/m² a 2 g/m², preferiblemente de aproximadamente 0,007 g/m² a 0,5 g/m², más preferiblemente de aproximadamente 0,01 g/m² a 0,2 g/m², más preferiblemente aún aproximadamente 0,01 g/m² a 0,1 g/m².

La capa superior

El recubrimiento puede comprender una capa superior que actúa como una capa de barrera para el oxígeno, denominada en lo sucesivo en este documento "capa de sobrerrecubrimiento" o "sobrerrecubrimiento". Los aglutinantes preferidos que pueden usarse en la capa superior son alcohol polivinílico y los polímeros descritos en los documentos EP-A-3103498, presentado el 22/09/2003, US 6.410.205 y EP 1 288 720, incluyendo las referencias citadas en estas patentes y solicitudes de patente. El aglutinante más preferido para la capa superior es alcohol polivinílico. El alcohol polivinílico tiene preferiblemente un grado de hidrólisis que varía entre el 74% en moles y el 99% en moles. El peso molecular medio en peso del alcohol polivinílico puede medirse mediante la viscosidad de una solución acuosa, al 4% en peso, a 20°C como se define en DIN 53 015, y este número de viscosidad varía preferiblemente entre 3 y 26, más preferiblemente entre 3 y 15, aún más preferiblemente entre 3 y 10.

El espesor del recubrimiento de la capa superior es preferiblemente entre 0,25 y 1,75 g/m², más preferiblemente entre 0,25 y 1,3 g/m², aún más preferiblemente entre 0,25 y 1,0 g/m². En una realización más preferida de la presente invención, la capa superior tiene un espesor de recubrimiento entre 0,25 y 1,75 g/m² y comprende un alcohol polivinílico que tiene un grado de hidrólisis que varía entre el 74% en moles y el 99% en moles y un número de viscosidad como se ha definido anteriormente que varía entre 3 y 26.

En una realización preferida, la composición y el espesor de la capa superior se optimizan para obtener una alta sensibilidad, una buena estabilidad a la luz diurna y una menor o ninguna formación de residuos durante el procesamiento. Para reducir los residuos, la capa superior comprende menos alcohol polivinílico y alcohol polivinílico con un menor peso molecular, usándose preferiblemente un número de viscosidad menor de 26, más preferiblemente menor de 10 y un espesor tan bajo como sea posible pero mayor de 0,25 g/m². Para mejorar la sensibilidad, se desea una buena barrera para el oxígeno, usando un alcohol polivinílico con un alto grado de hidrólisis, preferiblemente del 88-98% y un mayor espesor de la capa superior. Para mejorar la estabilidad a la luz diurna, se desea una pequeña penetración de oxígeno usando una barrera de oxígeno con una propiedad de barrera reducida para oxígeno, preferiblemente usando un espesor más pequeño de la capa superior y con un alcohol polivinílico que tiene un menor grado de hidrólisis. Debido a un buen equilibrio de estos elementos, puede obtenerse una propiedad optimizada para el precursor.

La capa superior puede comprender también un componente seleccionado entre los compuestos de una solución de goma como se describe en la Solicitud PCT no publicada PCT/EP 2005/052298, presentada el 18 de mayo de 2005, de la línea 1 en la página 5 a la línea 35 en la página 11.

5

Exposición

La etapa de exposición a modo de imagen se realiza fuera de la prensa en un montador de plancha, es decir, en un aparato de exposición adecuado para la exposición a modo de imagen del precursor mediante un láser tal como un diodo láser, que emite a aproximadamente 830 nm, un láser NdYAG, que emite a aproximadamente 1060 nm, un láser violeta, que emite a aproximadamente 400 nm o un láser de gas tal como un láser AR o mediante una exposición UV modulada digitalmente, por ejemplo mediante dispositivos de espejo digitales o mediante una exposición convencional en contacto con una máscara. En una realización preferida de la presente invención, el precursor se expone a modo de imagen mediante un láser que emite luz IR o luz violeta.

15

La etapa de exposición a modo de imagen puede realizarse también en una configuración dentro de la prensa, con lo que el precursor se monta en un cilindro de planchas y se expone a modo de imagen con un láser.

20 *Precalentamiento*

Después de esta etapa de exposición a modo de imagen el precursor puede calentarse en una unidad de precalentamiento para potenciar o acelerar la reacción de polimerización y/o reticulación. En una realización preferida, esta etapa de precalentamiento puede realizarse dentro de un periodo de menos de 10 minutos, preferiblemente de menos de 5 minutos, más preferiblemente de menos de 1 minuto, más preferiblemente aún el precalentamiento se realiza inmediatamente después de la exposición a modo de imagen, es decir, en menos de 30 segundos. No hay límite de tiempo antes de que pueda empezar la etapa de calentamiento, aunque el precursor se calienta tan pronto como sea posible después de exponerlo, normalmente después de unos pocos segundos para transportar la plancha a la unidad de precalentamiento e iniciar el proceso de calentamiento. En esta etapa de precalentamiento, el precursor se calienta a una temperatura de preferiblemente 80°C a 150°C y durante un tiempo de permanencia de preferiblemente 5 segundos a 1 minuto. La unidad de precalentamiento está provista preferiblemente con elementos calefactores tales como lámparas de IR, lámparas de UV, aire calentado, un rodillo metálico calentado, etc.

35 *Procesado en la prensa*

El precursor expuesto, opcionalmente expuesto y precalentado, se procesa en la prensa, es decir, mientras el precursor se monta en el cilindro de planchas de una prensa de impresión litográfica, haciendo girar dicho cilindro de planchas mientras se suministra el líquido de humedecimiento y/o la tinta al recubrimiento del precursor. En una realización preferida, sólo se suministra líquido de humedecimiento a la plancha durante la puesta en marcha de la prensa. Después de un número de revoluciones del cilindro de planchas, preferiblemente menos de 50 y más preferiblemente menos de 5 revoluciones, se conecta también el suministro de tinta. En una realización alternativa, el suministro de un líquido de humedecimiento y de tinta puede iniciarse simultáneamente o puede suministrarse sólo tinta durante un número de revoluciones antes de conectar el suministro de líquido de humedecimiento.

45

En otra realización de la presente invención, el precursor puede exponerse y procesarse en la prensa, es decir, después de la etapa (a) y antes de la etapa (b), se proporciona una etapa adicional (a') en la que el precursor se monta sobre un cilindro de planchas de una prensa de impresión litográfica, y en el que la etapa (d) no está presente; opcionalmente, después de la etapa (b) y antes de la etapa (e), se proporciona una etapa adicional de pre-calentamiento (c'). En esta etapa de pre-calentamiento adicional (c') el precursor expuesto a modo de imagen se calienta a una temperatura que varía entre 80 y 150°C durante un tiempo de permanencia de 5 segundos a 1 minuto, y dentro de un periodo de tiempo preferiblemente menor de 5 minutos, más preferiblemente menor de 1 minuto, más preferiblemente aún el precalentamiento se realiza inmediatamente después de la exposición a modo de imagen, es decir, en menos de 30 segundos.

55

Ejemplos

Preparación del soporte de aluminio S-1

60

Una lámina de aluminio de 0,3 mm de espesor se desengrasó pulverizándola con una solución acuosa que contenía 34 g/l de NaOH a 70°C durante 6 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,6 segundos. La lámina se granuló después electroquímicamente durante 8 segundos usando una corriente alterna en una solución acuosa que contenía 15 g/l de HCl, 15 g/l de iones SO_4^{2-} y 5 g/l de iones Al^{3+} a una temperatura de 37°C y una densidad de corriente de aproximadamente 100 A/dm². Posteriormente, la lámina de aluminio se desmutó por ataque químico con una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a 80°C durante 5 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 4 segundos. La lámina se sometió posteriormente a oxidación anódica durante 10 segundos en una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 57°C y una densidad de corriente

65

ES 2 324 542 T3

de 33 A/dm², después se lavó con agua desmineralizada durante 7 segundos y se trató posteriormente durante 4 segundos por pulverización de una solución que contenía 2,2 g/l de ácido polivinilfosfónico a 70°C, se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,5 segundos y se secó a 120°C durante 7 segundos.

- 5 El soporte obtenido de esta manera estaba caracterizado por una rugosidad superficial Ra de 0,35 a 0,4 µm, medida con el interferómetro NT1100, y tenía un peso anódico de 4,0 g/m².

Preparación del soporte de aluminio S-2

- 10 La preparación de este soporte se realizó de la misma manera descrita para el soporte S-1 con la excepción de que la capa de ácido polivinil fosfónico se retira parcialmente por tratamiento con PD91, una solución de revelado alcalina basada en agua, disponible en el mercado en Agfa-Gevaert, seguido de lavado con agua.

Preparación del soporte de aluminio S-3

- 15 La preparación de este soporte se realizó de la misma manera descrita para el soporte S-1 con la excepción de que el tratamiento post-anódico con la solución de ácido polivinil fosfónico se omite y el sustrato se lava con agua desmineralizada.

Preparación del soporte de aluminio S-4

- 25 Una lámina de aluminio de 0,3 mm de espesor se desengrasó pulverizándola con una solución acuosa que contenía 34 g/l de NaOH a 70°C durante 6 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,6 segundos. La lámina se granuló después electroquímicamente durante 8 segundos usando una corriente alterna en una solución acuosa que contenía 15 g/l de HCl, 15 g/l de iones SO₄²⁻ y 5 g/l de iones Al³⁺ a una temperatura de 37°C y una densidad de corriente de aproximadamente 120-130 A/dm². Posteriormente, la lámina de aluminio se desmutó por ataque químico
30 con una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a 80°C durante 5 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 4 segundos. La lámina se sometió posteriormente a oxidación anódica durante 10 segundos en una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 57°C y una densidad de corriente de 25 A/dm², después se lavó con agua desmineralizada durante 7 segundos y se trató posteriormente durante 4 segundos por pulverización de una solución que contenía 2,2 g/l de ácido polivinilfosfónico a 70°C, se enjuagó con
35 agua desmineralizada durante 3,5 segundos y se secó a 120°C durante 7 segundos.

El soporte obtenido de esta manera estaba caracterizado por una rugosidad superficial Ra de 0,50 a 0,65 µm, medida con el interferómetro NT1100, y tenía un peso anódico de 3,0 g/m².

Preparación del soporte de aluminio S-5

- 40 La preparación de este soporte se realizó de la misma manera descrita para el soporte S-4 con la excepción de que la capa de ácido polivinil fosfónico se retira parcialmente por tratamiento con PD91, una solución de revelado alcalina basada en agua, disponible en el mercado en Agfa-Gevaert, seguido de lavado con agua.

Preparación de las capas intermedias I-1 a I-6

- 50 Las composiciones de recubrimiento para las capas intermedias I-1 a I-6 se prepararon mezclando los ingredientes como se especifica en Tabla 1. Las soluciones resultantes se recubrieron con un recubridor de barra sobre un soporte. Después del recubrimiento, la plancha se secó durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación.

55

60

65

TABLA 1

Composiciones de las soluciones de la capa intermedia y espesor de la capa secada

COMPOSICIÓN / INGREDIENTES	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6
Sipomer PAM 100 (1) (g)	0,50	0,3	3,325	1,0	1,88	3,75
Dowanol PM (2) (g)	125	50	593,88	125	125	125
Butanona (g)			398,47			
Espesor en seco (g/m ²)	0,04	0,06	0,06	0,08	0,15	0,30

(1) Sipomer PAM 100 es un monómero de metacrilato con especialidad funcional de fosfato obtenido de RHODIA. Este compuesto se trató por extracción con metil-terc-butiléter, se recogió sobre la fase inferior y posteriormente se le añadieron 250 ppm (partes por millón) de para-metoxifenol.

(2) Dowanol PM es monometiléter de propilenglicol, marca comercial de Dow Chemical Company.

Preparación de las capas fotosensibles P-1 a P-6

Las composiciones de recubrimiento para las capas fotosensibles P-1 a P-6 se prepararon mezclando los ingredientes como se especifica en la Tabla 2. Las soluciones resultantes se recubrieron con un recubridor de barra sobre un soporte o sobre una capa intermedia. Después del recubrimiento, la plancha se secó durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación. La cantidad aplicada resultante es de 0,75 g/m² para la capa fotosensible P-2 y de 1,50 g/m² para las otras capas fotosensibles. Los aglutinantes de acetato de polivinilo con un alto grado de hidrólisis usados en P-3 y P-4 son incompatibles con la composición fotosensible, dando como resultado la floculación de la composición (véase posteriormente la Tabla 5).

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 324 542 T3

TABLA 2

Composiciones de las soluciones de la capa fotosensible

COMPOSICIÓN / INGREDIENTES	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
Alcotex 552P (1) (g)	3,75	3,75				
Mowiol 4/88 (2) (g)			3,75			
Mowiol 6/98 (3) (g)				3,75		
Luvitec K30 (4) (g)					1,03	
KL 7177 (5) (g)						3,75
Tinte IR-01 (6) (g)	0,0794	0,1775	0,0794	0,0794	0,10	0,0794
TBMPs (7) (g)	0,1984	0,2219	0,1984	0,1984	0,15	0,1984
FST 426R (8) (g)	1,859	2,0375	1,859	1,859	1,43	1,859
Edaplan LA411 (9) (g)	0,3375	0,3750	0,3375	0,3375	0,026	0,3375
Dowanol PM (g)	36,88	39,63	36,88	36,88	15,10	36,88
Butanona (g)					10,81	

(1) Alcotex 552P es una solución al 40% en peso en agua de alcohol polivinílico que tiene un grado de hidrólisis del 55% en moles, disponible en el mercado en Synthomer

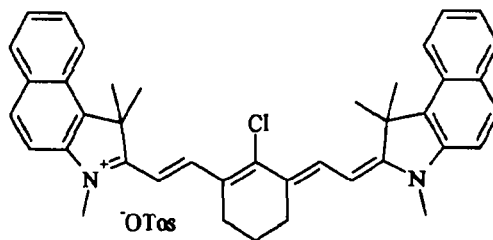
(2) Mowiol 4/88 es un alcohol polivinílico que tiene un grado de hidrólisis del 88% en moles, disponible en el mercado en Clariant

(3) Mowiol 6/98 es un alcohol polivinílico que tiene un grado de hidrólisis del 98% en moles, disponible en el mercado en Clariant

(4) Luvitec K30 es una polivinilpirrolidona, disponible en el mercado en BASF

(5) KL 7177 es una solución que contiene un 32,4% en peso de un copolímero de metacrilato de metilo/ácido metacrílico (proporción 4:1 en peso; número de ácido: 110 mg de KOH/g) en 2-butanona (viscosidad 105 mm²/s a 25°C)

(6) El tinte IR-01 tiene la siguiente estructura



en la que ^-OTos representa un anión tosilato

(7) TBMS es tri-bromo-metilfenil-sulfona

(8) FST 426R es una solución en 2-butanona que contiene un 88,2% en peso de un producto de reacción de 1 mol de 2,2,4-trimetilhexametildiisocianato y 2 moles de hidroxietilmetacrilato (viscosidad 3,30 mm²/s a 25°C)

(9) Edaplan LA411 es un tensioactivo (solución al 1% en Dowanol PM[®], marca comercial de Dow Chemical Company) obtenido de Münzing Chemie.

Preparación de la capa de sobrerrecubrimiento OC-1 y OC-2

Encima de la capa fotosensible se recubrió una solución en agua con la composición que se define en la Tabla 3 y se secó a 110°C durante 2 minutos. El sobrerrecubrimiento protector formado de esta manera tenía un espesor en seco de 2,0 g/m².

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 3

Composición de la solución de sobrerrecubrimiento

COMPONENTE	OC-1	OC-2
Alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis 88%, viscosidad 4 mPa.s en una solución del 4% en peso a 20°C) (g)	17,03	17,04
Alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (grado de hidrólisis 88%, viscosidad 8 mPa.s en una solución del 4% en peso a 20°C) (g)	7,43	7,43
Alcohol polivinílico totalmente hidrolizado (grado de hidrólisis 98%, viscosidad 6 mPa.s en una solución del 4% en peso a 20°C) (g)	14,87	14,87
Acticide LA1206(1) (g)	0,26	0,08
Metolat FC 355 (2) (g)	0,38	
Lupasol P (3) (g)		0,40
Lutensol A8 (90%) (4) (g)	0,032	0,38
Agua (g)	960	959,8

(1) Acticide LA1206 es un biocida, disponible en el mercado en Thor

(2) Metolat FC 355 es una etilendiamina etoxilada, disponible en el mercado en Münzig Chemie

(3) Lupasol P es una solución al 50% en peso de un polietilenimina en agua, disponible en el mercado en BASF

(4) Lutensol A8 (90%) es un agente tensioactivo, disponible en el mercado en BASF.

Formación de la imagen y procesado en la prensa

Después de secar la capa de sobrerrecubrimiento, las planchas se sometieron a formación de imágenes con un láser Creo Trendsetter IR (830 nm) a diferentes energías que variaban entre 100 y 300 mJ/cm².

Después de la exposición, las planchas se montaron en una prensa de impresión GTO46 (disponible en Heidelberg Druckmaschinen AG), y se inició un trabajo de impresión usando tinta K + E Novavit 800 Skinnex (marca comercial de BASF Drucksysteme GmbH) y FS101 al 3% (marca comercial de AGFA) en isopropanol al 10% como líquido distribuidor de tinta, una mantilla compresible y usando papel offset.

ES 2 324 542 T3

La limpieza se define por el número de hojas necesarias para obtener en las áreas no expuestas una densidad óptica de 0,0 mientras que en las áreas totalmente expuestas (o las áreas 100% con puntos de una pantalla) la densidad óptica es de al menos 1,5, lo que indica una aceptación de tinta excelente. La indicación < 5 significa que se obtiene una limpieza completa después de imprimir 2, 3 o 4 hojas; > 1000 significa que no se obtiene limpieza después de imprimir 1000 hojas.

La sensibilidad se define como la energía de exposición mínima a la que el 2% de los puntos de una pantalla de 200 lpi estaban aún presentes en el papel impreso después de 1000 impresiones.

La Tabla 5 resume las composiciones de los precursores de plancha de impresión y los resultados obtenidos.

TABLA 5

Composición del precursor y resultados

Nº de EJEMPLO	Soporte A1	Capa intermedia	Capa foto-sensible	Capa de sobre-recubrimiento	Limpieza (número de hojas)	Sensibilidad (mJ/m ²)
Ejemplo de la Invención 1	S-2	I-6	P-2	OC-1	< 5	100
Ejemplo de la Invención 2	S-2	I-6	P-1	OC-1	< 5	200
Ejemplo Comparativo 1	S-2	I-6	P-3	OC-1	Floculación de P-3	
Ejemplo Comparativo 2	S-2	I-6	P-4	OC-1	Floculación de P-4	
Ejemplo Comparativo 3	S-5	I-3	P-5	OC-1	> 1000	Sin imagen
Ejemplo Comparativo 4	S-2	I-6	P-6	OC-1	> 1000	Sin imagen
Ejemplo de la Invención 3	S-2	I-5	P-2	OC-1	< 5	100
Ejemplo de la Invención 4	S-2	I-5	P-1	OC-1	< 5	200
Ejemplo de la Invención 5	S-2	I-4	P-2	OC-1	< 5	100
Ejemplo de la Invención 6	S-2	I-4	P-1	OC-1	< 5	200
Ejemplo de la Invención 7	S-1	I-4	P-1	OC-1	< 5	275
Ejemplo de la Invención 8	S-1	I-1	P-1	OC-1	< 5	275
Ejemplo de la Invención 9	S-3	I-2	P-2	OC-1	< 5	150

ES 2 324 542 T3

Los ejemplos de la invención en la Tabla 5 demuestran que los precursores de plancha de impresión que comprenden un aglutinante de la presente invención en la capa fotopolimerizable y que tienen un compuesto promotor de la adhesión en una capa intermedia, presentan una limpieza excelente durante el procesado en la prensa: se obtiene una limpieza total después de imprimir menos de 5 hojas. En los ejemplos comparativos, no puede obtenerse limpieza, incluso después de imprimir un alto número de hojas, o no puede prepararse un precursor de la plancha de impresión debido a la floculación de la solución de recubrimiento de la capa fotopolimerizable.

Preparación de las capas fotosensibles P-7 a P-9

Las composiciones de recubrimiento para las capas fotosensibles P-7 a P-9 se prepararon mezclando los ingredientes como se especifica en la Tabla 6. Las soluciones resultantes se recubrieron con un recubridor de barra sobre uno de los soportes descritos anteriormente. Después del recubrimiento, la plancha se secó durante 1 minuto a 120°C en un horno de circulación. La cantidad aplicada resultante es de 1,50 g/m² para estas capas fotosensibles.

TABLA 6

Composiciones de las soluciones de la capa fotosensible

COMPOSICIÓN / INGREDIENTES	P-7	P-8	P-9
Alcotex 552P (1) (g)	3,125	3,125	3,125
Tinte IR-01 (2) (g)	0,0794	0,0794	0,0794
TBMPS (3) (g)	0,1875	0,1875	0,1875
FST 426R (4) (g)	1,680	1,680	1,592
Edaplan LA411 (5) (g)	0,3375	0,3375	0,3375
Sipomer PAM 100 (6) (g)	0,078		
Geniosil GF31 (7) (g)		0,078	0,156
Dowanol PM (g)	37,50	37,50	37,50

(1) a (5), véase la Tabla 2

(6) véase la Tabla 1

(7) Geniosil GF31 es 3-metacriloxipropil-tri-metoxi-silano (> 97% pureza), obtenido de Wacker Silicones

Formación de la imagen y procesado en la prensa

Después del secado de la capa de sobrerrecubrimiento, las planchas se sometieron a formación de imagen y se procesaron en la prensa como se ha descrito anteriormente para los Ejemplos de la Invención 1 a 9.

ES 2 324 542 T3

La Tabla 7 resume las composiciones de los precursores de plancha de impresión, que no tienen capa intermedia, y los resultados obtenidos.

TABLA 7

Composición del precursor y resultados

Nº de EJEMPLO	Soporte A1	Capa intermedia	Capa foto- sensible	Capa de sobre- recubrimiento	Limpieza (número de hojas)	Sensibilidad (mJ/m ²)
Ejemplo Comparativo 5	S-3	--	P-2	OC-1	> 1000	Sin imagen
Ejemplo Comparativo 6	S-2	--	P-2	OC-1	> 1000	Sin imagen
Ejemplo Comparativo 7	S-1	--	P-1	OC-1	> 1000	Sin imagen
Ejemplo de la Invención 10	S-1	--	P-7	OC-1	< 5	300
Ejemplo de la Invención 11	S-2	--	P-8	OC-1	< 5	300
Ejemplo de la Invención 12	S-2	--	P-9	OC-1	< 5	300

Los ejemplos de la invención en la Tabla 7 demuestran que para los precursores de plancha de impresión que comprenden un aglutinante de la presente invención en la capa fotopolimerizable se obtiene una limpieza excelente en el procesado en la prensa cuando un compuesto promotor de la adhesión está presente también en la capa fotopolimerizable.

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de:

(a) proporcionar un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende

(i) un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto con una capa hidrófila, y

(ii) un recubrimiento proporcionado sobre el mismo,

en el que dicho recubrimiento comprende una capa fotopolimerizable y, opcionalmente, una capa intermedia entre la capa fotopolimerizable y el soporte,

en el que dicha capa fotopolimerizable comprende un compuesto polimerizable, un iniciador de polimerización y un acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, y

en el que un compuesto promotor de la adhesión está presente en la capa intermedia o en la capa fotopolimerizable,

en el que el compuesto promotor de la adhesión es un compuesto capaz de interaccionar con dicho soporte,

(b) exponer a modo de imagen dicho precursor,

(c) opcionalmente, calentar el precursor en una unidad de precalentamiento,

(d) montar el precursor expuesto en un cilindro de planchas de una prensa de impresión litográfica,

(e) revelar haciendo girar el cilindro de planchas mientras se suministra líquido de humedecimiento y/o tinta al recubrimiento, retirando de esta manera las áreas no expuestas del recubrimiento, **caracterizado** por que dicho acetato de polivinilo tiene un grado de hidrólisis menor del 60% en moles.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho acetato de polivinilo tiene un grado de hidrólisis de como máximo el 58% en moles y al menos el 20% en moles.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho acetato de polivinilo tiene un grado de hidrólisis de como máximo el 56% en moles y al menos el 40% en moles.

4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho compuesto promotor de la adhesión es un compuesto que tiene un enlace etilénicamente insaturado y un grupo funcional capaz de interaccionar con el soporte.

5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho grupo funcional comprende un grupo fosfato, un grupo fosfinato o un grupo trialcoxi silano.

6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho acetato de polivinilo está presente en dicha capa fotopolimerizable en una cantidad que varía entre el 10 y el 90% en peso respecto al peso total de la capa.

7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho compuesto promotor de la adhesión está presente en dicha capa fotopolimerizable en una cantidad que varía entre el 1 y el 50% en peso respecto al peso total de la capa.

8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho compuesto promotor de la adhesión está presente en dicha capa intermedia en una cantidad que varía entre el 50 y el 100% en peso respecto al peso total de la capa.

9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha capa fotopolimerizable comprende adicionalmente un compuesto absorbedor de IR y en el que, en la etapa (b), dicho precursor se expone a modo de imagen a calor o a radiación IR.

10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 8, en el que dicha capa fotopolimerizable comprende adicionalmente un compuesto absorbedor de violeta y en el que, en la etapa (b), dicho precursor se expone a modo de imagen a luz violeta.