



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 930**

51 Int. Cl.:
B41C 1/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06110501 .1**

96 Fecha de presentación : **28.02.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1826001**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.08.2007**

54

Título: **Un precursor de plancha de impresión litográfica que funciona como positivo sensible al calor.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.10.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.10.2011

73

Titular/es: **AGFA GRAPHICS N.V.**
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

72

Inventor/es: **Loccufier, Johan;**
Lingier, Stefaan;
Van Aert, Hubertus;
Venneman, Jan y
Van Damme, Marc

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 365 930 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

Un Precursor de Plancha de Impresión Litográfica que Funciona como Positivo Sensible al Calor

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un precursor de planchas de impresión litográfica que funciona como positivo sensible al calor.

10 Antecedentes de la invención

La impresión litográfica implica por lo general el uso de un patrón de impresión tal como una plancha de impresión que se monta sobre un cilindro de una prensa de impresión giratoria. El patrón porta una imagen litográfica sobre su superficie y se obtiene una impresión aplicando tinta a dicha imagen y transfiriendo a continuación la tinta del patrón a un material receptor, que es por lo general papel. En impresión litográfica convencional, se suministran tinta así como una disolución fuente acuosa (también denominada líquido de humedecimiento) a la imagen litográfica que consiste en zonas oleófilas (o hidrófobas, es decir aceptoras de tinta, repelentes de agua) así como zonas hidrófilas (u oleófilas, es decir aceptoras de agua, repelentes de tinta). En la denominada impresión driográfica, la imagen litográfica consiste en zonas aceptoras de tinta y abhesivas de tinta (repelentes de tinta) y durante la impresión driográfica, solo se suministra tinta al patrón.

Los patrones de impresión se obtienen generalmente por medio de la exposición como imagen y el procesamiento de un material para la formación de imágenes denominado precursor de plancha. Un precursor de plancha que funciona como positivo típico comprende un soporte hidrófilo y un revestimiento oleófilo que no es fácilmente soluble en un revelador alcalino acuoso en el estado no expuesto y se vuelve soluble en el revelador después de su exposición a radiación. Además de los materiales formadores de imágenes fotosensibles bien conocidos que son adecuados para la exposición por contacto UV a través de una máscara de película (las denominadas planchas pre-sensibilizadas), también se han vuelto muy populares los precursores de planchas de impresión sensibles al calor. Tales materiales térmicos ofrecen la ventaja de la estabilidad a la luz del día y se utilizan especialmente en el denominado método de ordenador a plancha (CtP) donde el precursor de plancha se expone directamente, es decir sin el uso de una máscara de película. El material se expone al calor o a luz infrarroja y el calor generado desencadena un procedimiento (físico-)químico, tal como ablación, polimerización, insolubilización mediante entrecruzamiento de un polímero o mediante coagulación de partículas de un látex polimérico termoplástico, y solubilización mediante la destrucción de interacciones intermoleculares o mediante el aumento de la penetración de una capa barrera al revelado.

Si bien algunos de estos procedimientos térmicos posibilitan la elaboración de planchas sin el procedimiento de humedecimiento, las planchas térmicas más populares forman una imagen por medio de la diferencia de solubilidad inducida por calor en un revelador alcalino entre las zonas expuestas y no expuestas del revestimiento. El revestimiento comprende típicamente un aglutinante oleófilo del cual la velocidad de disolución en el revelador se reduce (funciona como negativo) o aumenta (funciona como positivo) por medio de la exposición como imagen.

Por lo general, la resina oleófila en una plancha sensible al calor es una resina fenólica tal como novolac, resol o una resina polivinilfenólica. La resina fenólica puede estar modificada químicamente con lo que la unidad monomérica fenólica está sustituida con un grupo tal como el descrito en el documento WO99/01795, el documento EP 934 822, el documento EP 1 072 432, el documento US 3.929.488, el documento EP 2 102 443, el documento EP 2 102 444, el documento EP 2 102 445, el documento EP 2 102 446. La resina fenólica también se puede mezclar con otros polímeros como los descritos en el documento WO2004/020484, el documento US 6.143.464, el documento WO2001/09682, el documento EP 933 682, el documento WO99/63407, el documento WO2002/53626, el documento EP 1 433 594 y el documento EP 1 439 058. El revestimiento también puede estar compuesto de dos o más capas, comprendiendo cada una de ellas una o más de las resinas descritas anteriormente como se describe p. ej. en el documento EP 864420, el documento EP 909657, el documento EP-A 1011970, el documento EP-A 1263590, el documento EP-A 1268660, el documento EP-A 1072432, el documento EP-A 1120246, el documento EP-A 1303399, el documento EP-A 1311394, el documento EP-A 1211065, el documento EP-A 1368413, el documento EP-A 1241003, EP-A 1299238, el documento EP-A 1262318, el documento EP-A 1275498, el documento EP-A 1291172, el documento WO2003/74287, el documento WO2004/33206, el documento EP-A 1433594 y el documento EP-A 1439058.

El aglutinante descrito en el documento EP 864420 y el documento EP 909 657 es un copolímero que contiene no menos de 10% en moles de un monómero que tiene un grupo sulfonamida donde al menos un átomo de hidrógeno está unido a un átomo de nitrógeno.

Compendio de la Invención

5 El precursor de planchas de impresión de la presente invención funciona como positivo, es decir después de la exposición y revelado de las zonas expuestas del revestimiento oleófilo, referido más adelante como "revestimiento sensible al calor" o "revestimiento", se eliminan del soporte y definen zonas hidrófilas, sin imagen (sin impresión), con lo que el revestimiento no expuesto no se elimina del soporte y define una zona de imagen oleófila (impresión).

10 Un requisito previo importante para un precursor de planchas de impresión de alta calidad es una alta sensibilidad y una alta resistencia química del revestimiento, es decir la resistencia del revestimiento a líquidos de impresión tales como la tinta, p. ej. tintas UV, disolución fuente, limpiadores de planchas y mantillas. La sensibilidad se determina por medio de la energía mínima para exponer el revestimiento necesaria para obtener una diferenciación suficiente entre la zona expuesta y no expuesta de manera que las zonas expuestas sean eliminadas completamente por el revelador sin afectar sustancialmente a la zona no expuesta.

15 Los polímeros de la técnica anterior no son adecuados para su uso en el revestimiento sensible al calor debido a que se obtuvo una insuficiente resistencia química contra los líquidos de impresión. Por lo tanto, los autores de la presente invención encontraron un nuevo aglutinante polimérico para el revestimiento sensible al calor que es capaz de mostrar una alta sensibilidad y que también tiene la ventaja de una alta resistencia química del revestimiento.

20 Un aspecto de la presente invención es proporcionar un precursor de planchas de impresión litográfica sensible al calor como se define en la reivindicación 1, que tiene el rasgo característico de que el polímero en el revestimiento sensible al calor del precursor comprende una primera unidad monomérica que tiene una estructura de acuerdo con la fórmula I o la fórmula II.

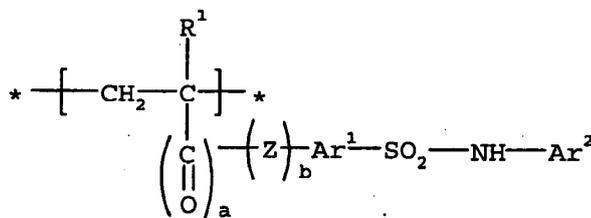
25 Las realizaciones específicas de la invención se definen en las reivindicaciones dependientes.

Descripción Detallada de la Invención

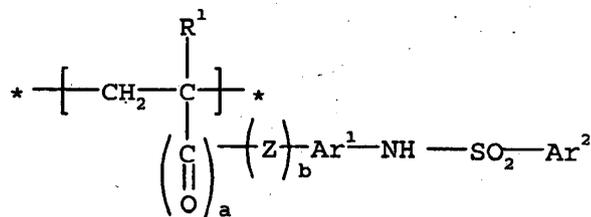
30 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un precursor de planchas de impresión litográfica que funciona como positivo sensible al calor que comprende

- (1) un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está dotada de una capa hidrófila,
- (2) un revestimiento sensible al calor, que comprende un agente absorbente de IR, una resina fenólica y un polímero específico,

35 caracterizado porque dicho polímero específico es un polímero soluble alcalino que comprende una unidad monomérica que tiene estructura de acuerdo con la fórmula I o la fórmula II



(fórmula I)



(fórmula II)

40 donde

- * indica los sitios de unión de la unidad monomérica en la cadena principal polimérica,
- R¹ es hidrógeno o un grupo alquilo,
- Z representa oxígeno o -NR²-,
- a y b son independientemente 0 o 1,

R^2 es hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido opcionalmente,

Ar^1 y Ar^2 son grupos aromáticos con la condición de que al menos uno de Ar^1 y Ar^2 es un grupo heteroaromático sustituido opcionalmente.

5 En la unidad monomérica utilizada en la presente invención, R^1 es hidrógeno o un grupo alquilo. Dicho grupo alquilo es preferiblemente un grupo alquilo inferior tal como un grupo metilo, etilo, propilo o butilo, más preferiblemente R^1 es hidrógeno o un grupo metilo.

10 En la unidad monomérica de la presente invención, Z representa oxígeno o $-NR^2-$, preferiblemente $-NR^2-$ donde R^2 es hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo o alquinilo sustituido opcionalmente. R^2 es preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo, más preferiblemente hidrógeno.

En la unidad monomérica de la presente invención, a y b son independientemente 0 o 1; preferiblemente, a es 0 y b es 1; más preferiblemente, a es 0 y b es 0; muy preferiblemente a es 1 y b es 1.

15 En la unidad monomérica de la presente invención, cuando a es 0 y b es 1, Z es preferiblemente oxígeno.

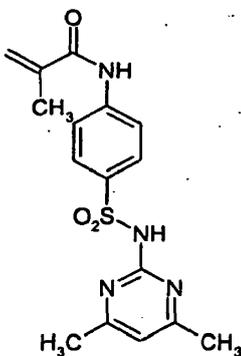
En la unidad monomérica de la presente invención, cuando a es 1 y b es 1, Z es preferiblemente $-NR^2-$ donde R^2 es preferiblemente hidrógeno.

20 En la unidad monomérica utilizada en la presente invención, Ar^1 y Ar^2 son grupos aromáticos con la condición de que al menos uno de Ar^1 y Ar^2 es un grupo heteroaromático sustituido opcionalmente. Ar^1 es un grupo aromático bivalente y Ar^2 es un grupo aromático monovalente y estos grupos aromáticos pueden derivarse de los siguientes compuestos aromáticos donde uno o dos átomos de hidrógeno son remplazados por unos o dos sitios de unión. Dichos compuestos aromáticos se pueden seleccionar del grupo que consiste en compuestos aromáticos
25 hidrocarbonados tales como benceno, naftaleno o antraceno, y compuestos heteroaromáticos tales como furano, tiofeno, pirrol, pirazol, imidazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, tetrazol, oxazol, isoxazol, tiazol, isotiazol, tiadiazol, oxadiazol, piridina, piridazina, pirimidina, pirazina, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina o 1,2,3-triazina. Todos estos compuestos pueden ser anillados tales como benzofurano, benzotiofeno, indol, indazol, benzoxazol, quinolina, quinazolina, benzimidazol o benzotriazol, y/o sustituidos con al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste
30 en un grupo alquilo, cicloalquilo, alquenilo o cicloalquenilo, un grupo arilo o heteroarilo, un grupo alquilarilo o arilalquilo, un grupo alcoxi o ariloxi, un grupo tioalquilo, un grupo tioarilo o tioheteroarilo, un grupo hidroxilo, -SH, un grupo ácido carboxílico o un éster alquílico del mismo, un grupo ácido sulfónico o un éster alquílico del mismo, un grupo ácido fosfónico o un éster alquílico del mismo, un grupo amino, un grupo sulfonamida, un grupo amida, un grupo nitro, un grupo nitrilo, un halógeno o una combinación
35 de al menos dos de estos grupos, incluyendo al menos uno de estos grupos que está sustituido adicionalmente con uno de estos grupos. Ar^2 es preferiblemente un grupo heteroaromático sustituido opcionalmente, más preferiblemente un grupo heteroaromático sustituido opcionalmente que tiene al menos un átomo de nitrógeno en el anillo aromático tal como piridina, piridazina, pirimidina, pirazina, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina, 1,2,3-triazina, pirrol, pirazol, imidazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, tetrazol, oxazol, isoxazol, tiazol, isotiazol, tiadiazol o oxadiazol.

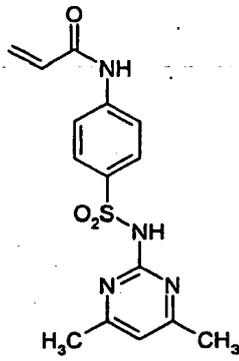
40 En una realización preferida de la presente invención, dicha unidad monomérica tiene una estructura de acuerdo con la fórmula I.

45 Los ejemplos de las unidades monoméricas que tienen la estructura de fórmula I o fórmula II según se utilizan en la presente invención, dadas más abajo como monómero, son

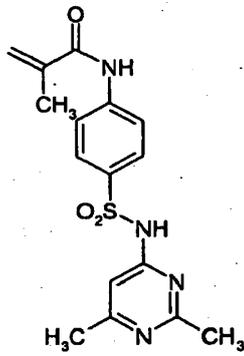
Mono-01:



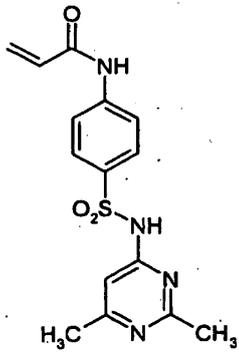
Mono-02:



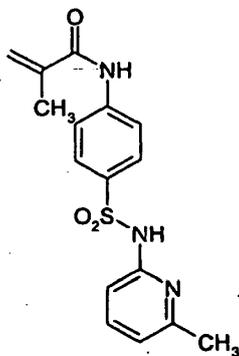
Mono-03:



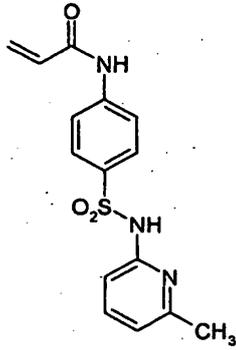
5 Mono-04:



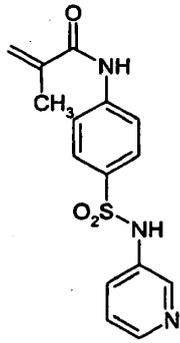
Mono-05:



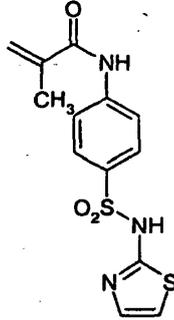
Mono-06:



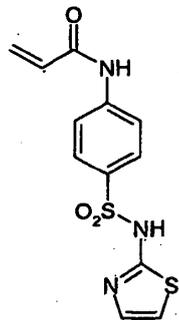
Mono-07:



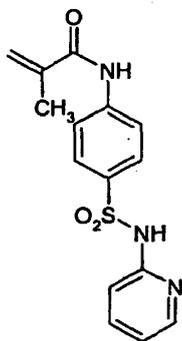
5 Mono-08:



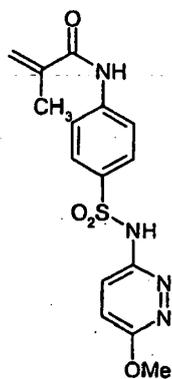
Mono-09:



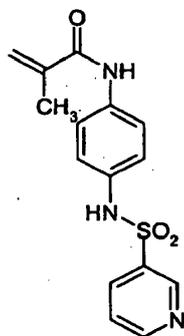
Mono-10:



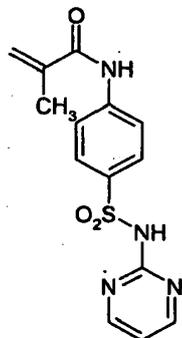
Mono-11:



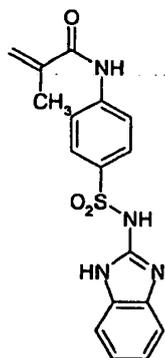
5 Mono-12:



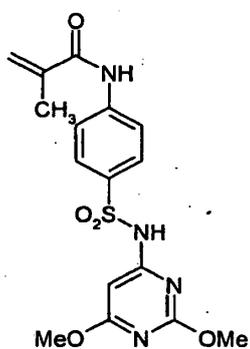
Mono-13:



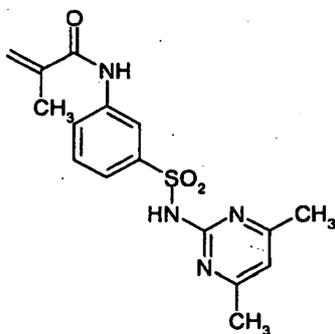
Mono-14:



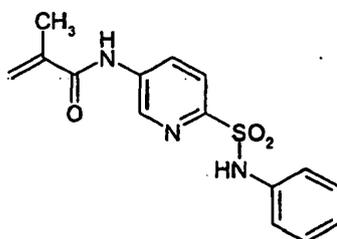
Mono-15:



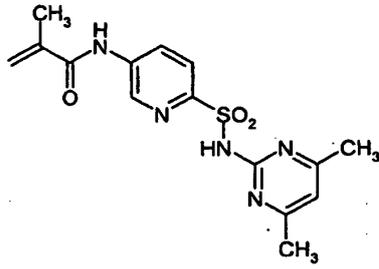
5 Mono-16:



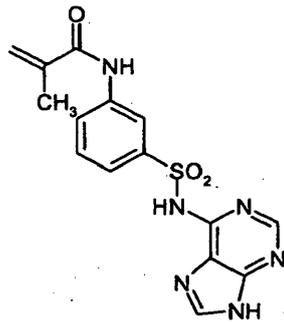
Mono-17:



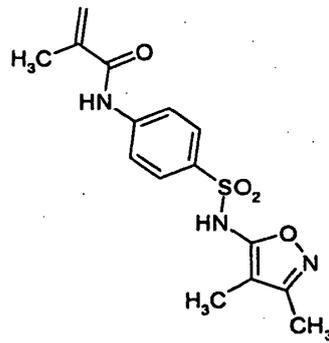
Mono-18:



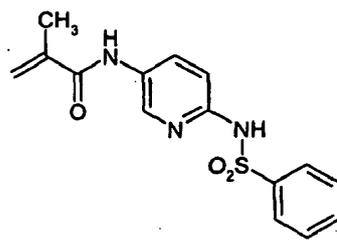
Mono-19:



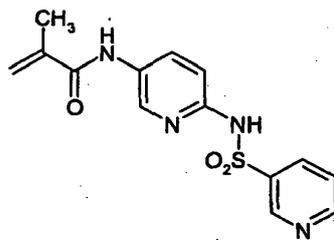
5 Mono-20:



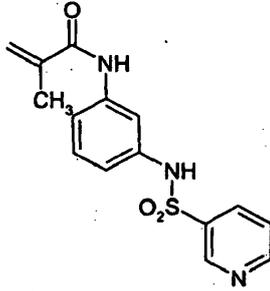
Mono-21:



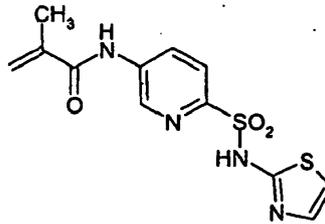
Mono-22:



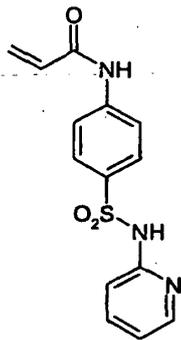
Mono-23:



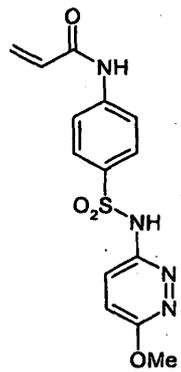
Mono-24:



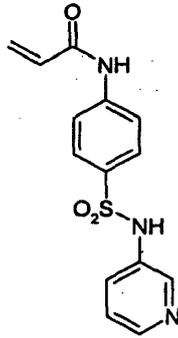
5 Mono-25:



Mono-26:



Mono-27:



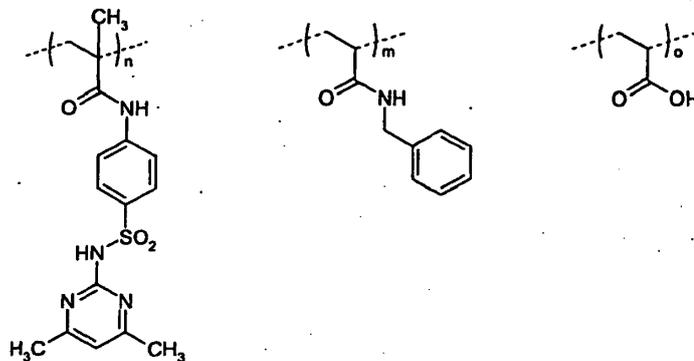
5 El primer polímero específico utilizado en la presente invención comprende una unidad monomérica que tiene una estructura de acuerdo con la fórmula I o la fórmula II y es soluble en una disolución alcalina. En una realización preferida, el primer polímero comprende dicha unidad monomérica en una cantidad de al menos 10% en moles, más preferiblemente al menos 20% en moles, muy preferiblemente al menos 30% en moles. El intervalo superior puede ser de 100% en moles, preferiblemente a lo sumo 90% en moles más preferiblemente a lo sumo 80% en moles, muy preferiblemente a lo sumo 70% en moles.

10 El polímero específico utilizado en la presente invención puede comprender adicionalmente otras unidades monoméricas con la condición de que el primer polímero sea soluble en una disolución alcalina. Estas otras unidades monoméricas se pueden seleccionar entre monómeros hidrófobos, es decir monómeros que comprenden en la cadena lateral de la unidad monomérica un grupo hidrófobo tal como un grupo alquilo o arilo, y/o monómeros hidrófilos, es decir monómeros que comprenden en la cadena lateral de la unidad monomérica un grupo hidrófilo tal como un grupo ácido o un grupo amida, hidroxilo u óxido de etileno. El tipo de los otros co-monómeros y su cantidad en el primer polímero se seleccionan de manera que el primer polímero sea soluble en una disolución alcalina. Los otros co-monómeros se pueden seleccionar del grupo que consiste en (met)acrilamida, una (met)acrilamida N-sustituida opcionalmente, una maleimida N-sustituida opcionalmente, un éster de un ácido (met)acrílico, una cadena polioxietílica del grupo éster de un éster de ácido (met)acrílico, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, un estireno sustituido opcionalmente, un ácido estirenosulfónico, un ácido o-, p- o m-vinilbenzoico, una vinilpiridina sustituida opcionalmente, N-vinilcaprolactama, N-vinilpirrolidona, ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, (met)acrilato de glicidilo, acetato de vinilo opcionalmente hidrolizado y ácido vinilfosfónico. Otros co-monómeros preferibles son N-bencil(met)acrilamida y ácido (met)acrílico.

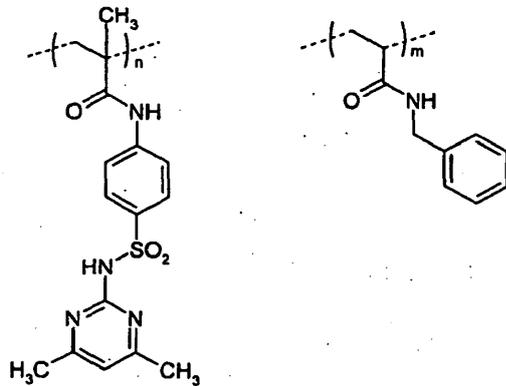
25 El polímero específico utilizado en la presente invención tiene preferiblemente un peso molecular que oscila para M_n , es decir un peso molecular medio numérico, entre 10000 y 500000, más preferiblemente entre 10000 y 200000, muy preferiblemente entre 10000 y 2100000, y para M_w , es decir un peso molecular medio ponderal, entre 10000 y 1000000, más preferiblemente entre 20000 y 500000, muy preferiblemente entre 20000 y 200000. Estos pesos moleculares se determinan por medio del método descrito en los Ejemplos.

30 Los ejemplos de los primeros polímeros, compuestos de las unidades monoméricas indicada más abajo, utilizado en la presente invención son

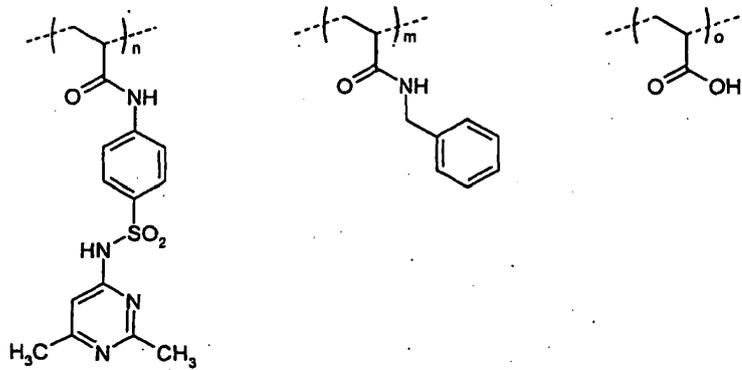
35 Composición de polímero-01:



Composición de polímero-02:

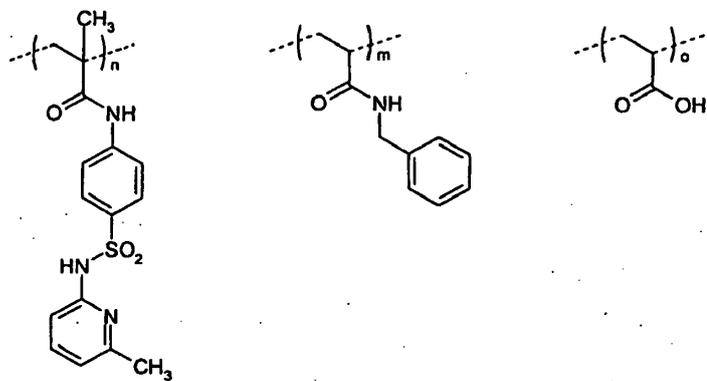


Composición de polímero-03:

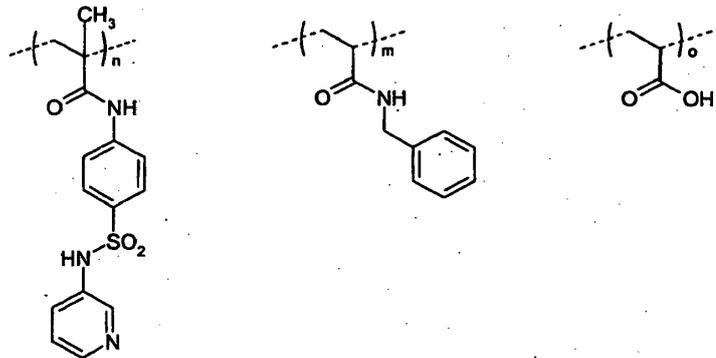


5

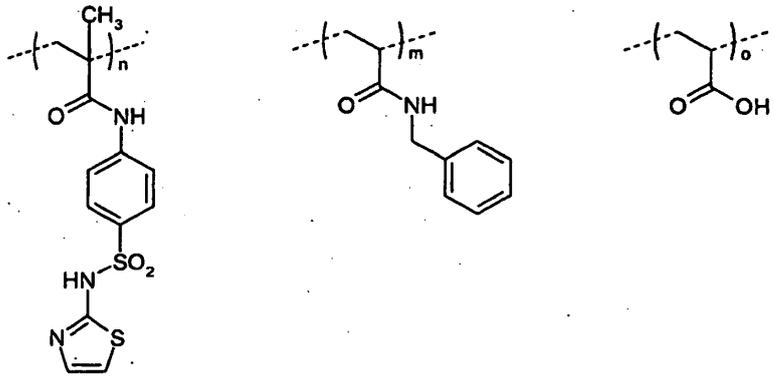
Composición de polímero-04:



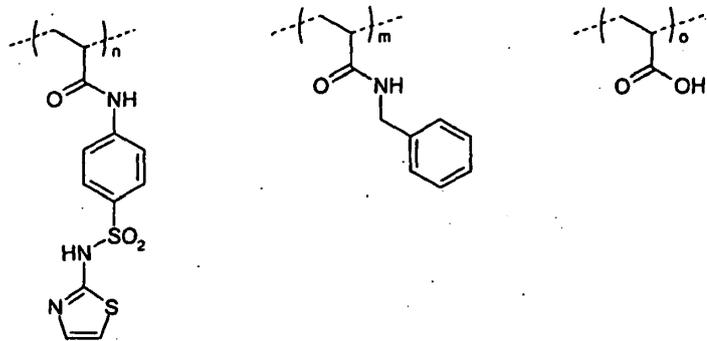
Composición de polímero-05:



Composición de polímero-06:

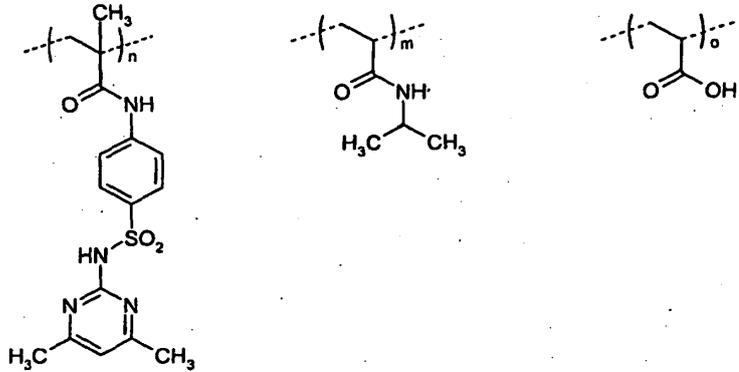


Composición de polímero-07:

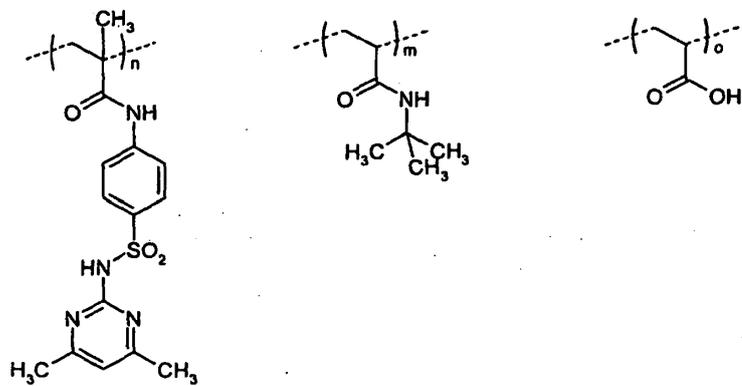


5

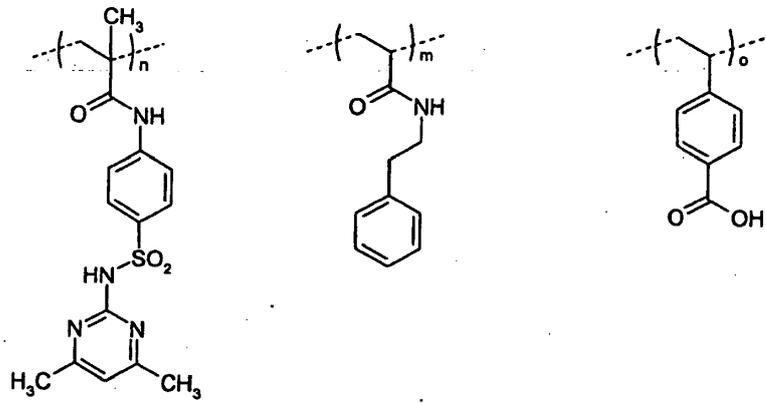
Composición de polímero-08:



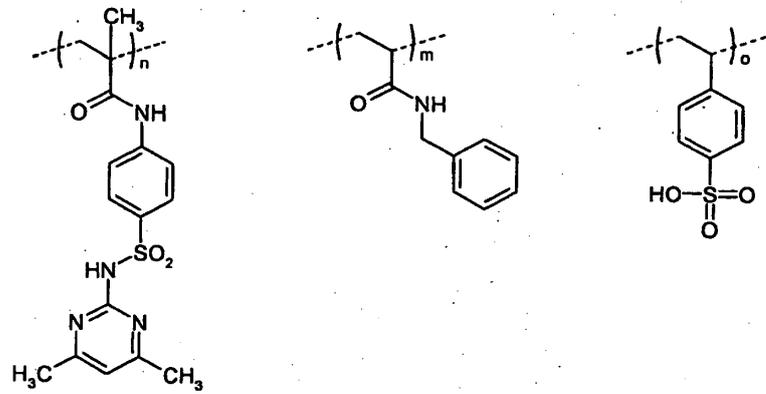
Composición de polímero-09:



Composición de polímero-10:

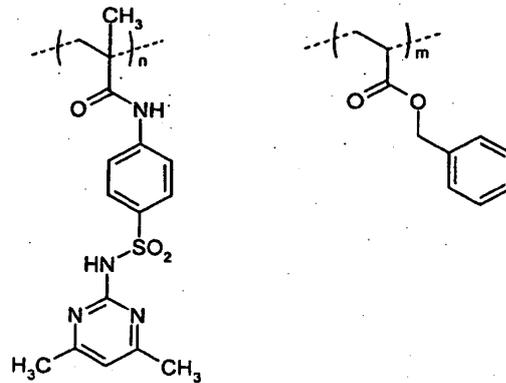


Composición de polímero-11:

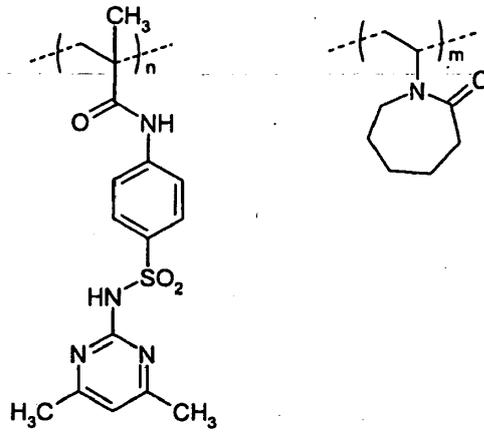


5

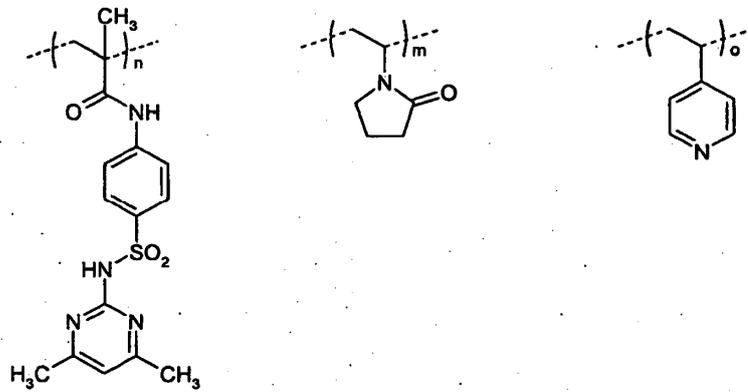
Composición de polímero-12:



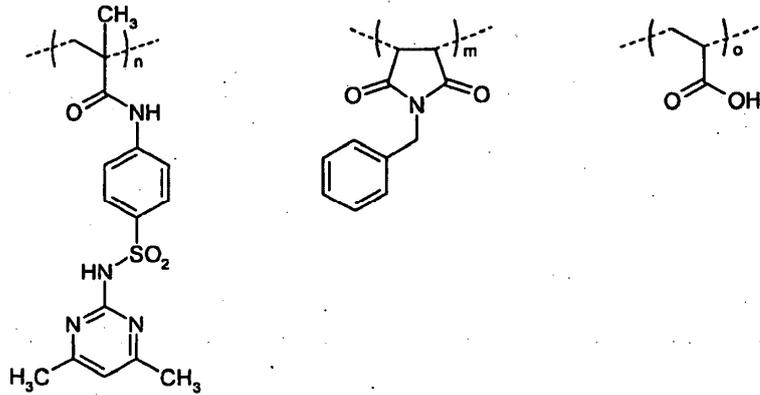
Composición de polímero-13:



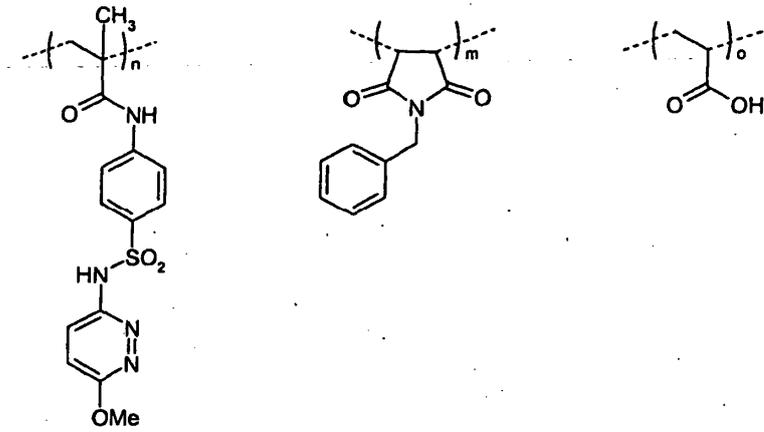
Composición de polímero-14:



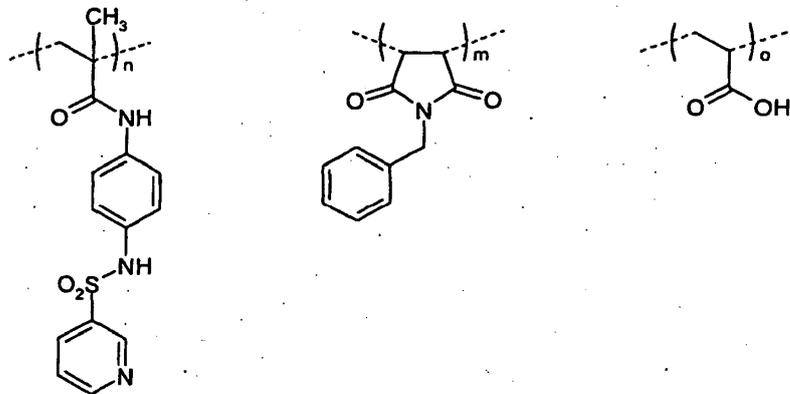
Composición de polímero-15:



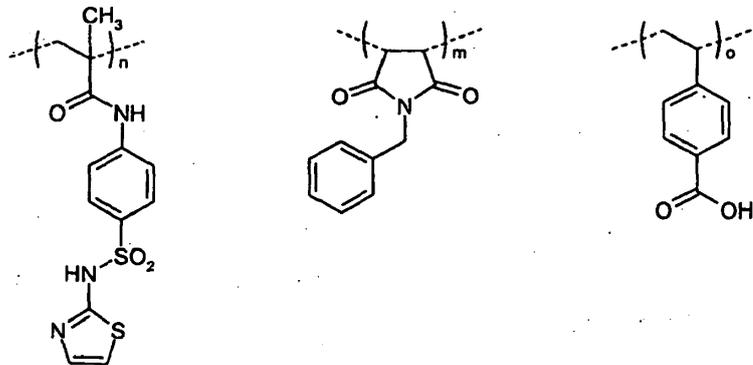
Composición de polímero-16:



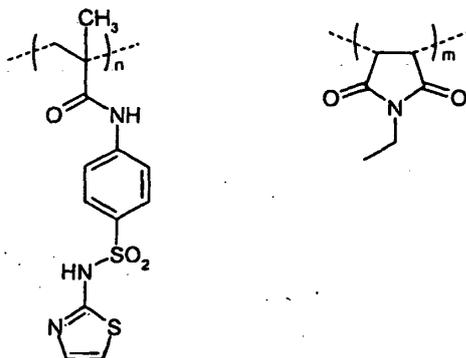
Composición de polímero-17:



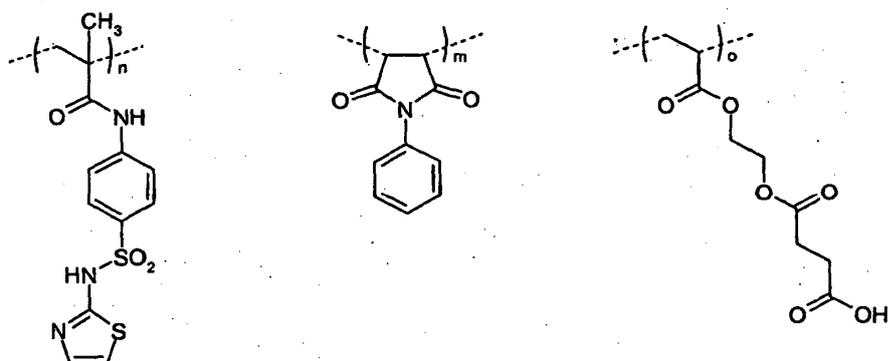
Composición de polímero-18:



Composición de polímero-19:



Composición de polímero-20:



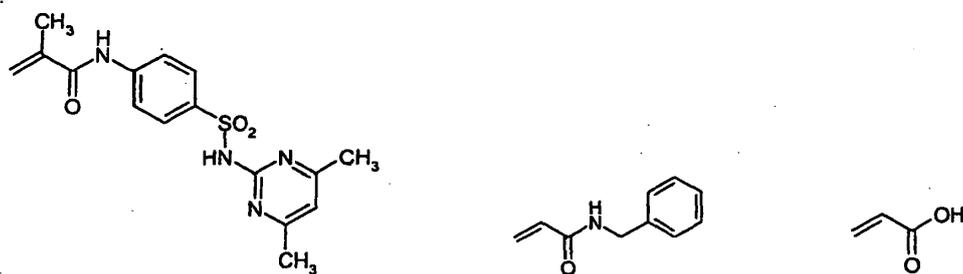
Composición de polímero-21:

5 la misma composición de unidades monoméricas que en la Composición de polímero-15 con la excepción de que la unidad monomérica de ácido acrílico se reemplaza por la unidad monomérica de N-(4-hidroxi-3,5-dimetil-bencilacrilamida,

10 donde los índices n, m y o representan la razón molar de cada unidad monomérica en el polímero y n oscila preferiblemente entre 10 y 90% en moles, m oscila preferiblemente entre 5 y 80% en moles y o oscila preferiblemente entre 0 y 50% en moles.

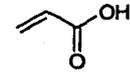
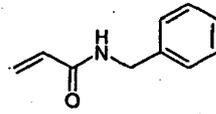
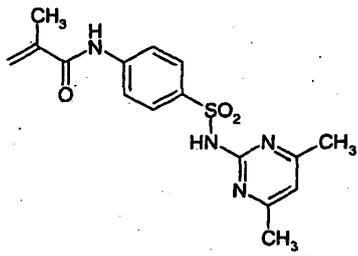
Los ejemplos de los primeros polímeros, representados por los monómeros componentes a una razón molar indicada más abajo, utilizados en la presente invención son

15 Polímero-01:



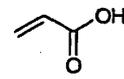
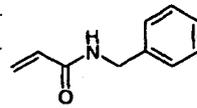
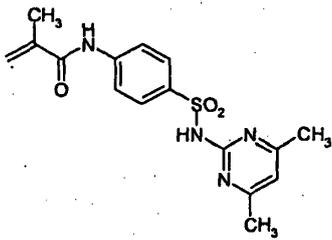
Razón de monómero (% en moles): 50/40/1

Polímero-02:



Razón de monómero (% en moles): 54/44/2

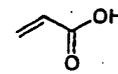
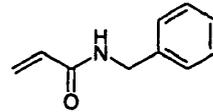
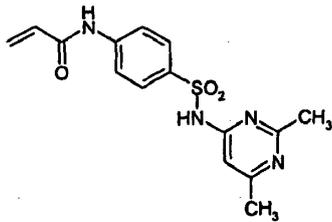
Polímero-03:



Razón de monómero (% en moles): 40/50/10

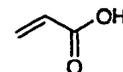
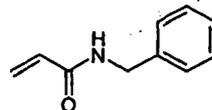
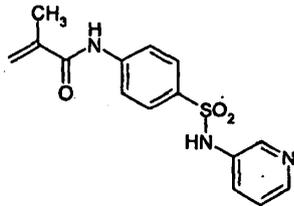
5

Polímero-04:



Razón de monómero (% en moles): 54/44/2

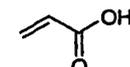
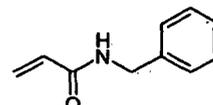
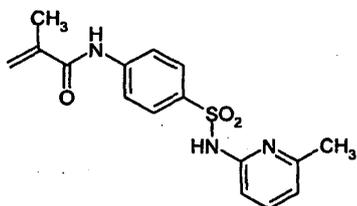
Polímero-05:



Razón de monómero (% en moles): 54/44/2

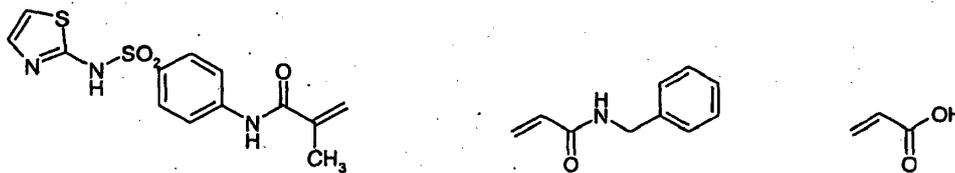
10

Polímero-06:



Razón de monómero (% en moles): 54/44/2

Polímero-07:

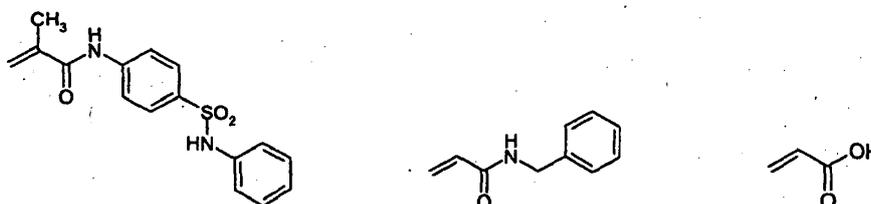


Razón de monómero (% en moles): 40/50/10

Polímero-08:

5 monómero Mono-01, N-(4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil-acrilamida y N-bencil-maleimida, que tiene una Razón de monómero (% en moles): 33,8/35/31,2

Polímero Comparativo-01:



10 Razón de monómero (% en moles) : 50/40/10

El precursor de planchas de impresión litográfica sensible al calor de la presente invención comprende un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está dotado de una capa hidrófila, y, sobre dicho soporte, un revestimiento sensible al calor.

Soporte

20 El soporte del precursor de planchas de impresión litográfica tiene una superficie hidrófila o está dotado de una capa hidrófila. El soporte puede ser un material de tipo lámina tal como una plancha o puede ser un elemento cilíndrico tal como una manga que se puede deslizar alrededor de un cilindro de impresión de una prensa de impresión. Un soporte preferido es un soporte metálico tal como aluminio o acero inoxidable. El metal también se puede laminar a una capa de plástico, p. ej. una película de poliéster.

25 Un soporte litográfico particularmente preferido es un soporte de aluminio graneado y anodizado electroquímicamente. El graneado y la anodización de aluminio son bien conocidos en la técnica. El soporte de aluminio anodizado se puede tratar para mejorar las propiedades hidrófilas de su superficie. Por ejemplo, el soporte de aluminio puede ser silicatado mediante el tratamiento de su superficie con una disolución de silicato de sodio a temperatura elevada, p. ej. 95°C. Alternativamente, se puede aplicar un tratamiento con fosfato que implica el tratamiento de la superficie de óxido de aluminio con una disolución de fosfato que puede contener adicionalmente un fluoruro inorgánico. Adicionalmente, la superficie de óxido de aluminio se puede enjuagar con una disolución de ácido cítrico o citrato. Este tratamiento se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o se puede llevar a cabo a una temperatura ligeramente elevada de alrededor de 30 a 50°C. Un tratamiento adicionalmente interesante implica enjuagar la superficie de óxido de aluminio con una disolución de bicarbonato. También adicionalmente, la superficie de óxido de aluminio se puede tratar con ácido polivinilfosfónico, ácido polivinilmetilfosfónico, ésteres de ácido fosfórico de poli(alcohol vinílico), ácido polivinilsulfónico, ácido polivinilbencenosulfónico, ésteres de ácido sulfúrico de poli(alcohol vinílico), y acetales de poli(alcoholes vinílicos) formados por medio de reacción con un aldehído alifático sulfonado. Adicionalmente resulta evidente adicionalmente que se pueden llevar a cabo uno o más de estos post-tratamientos solos o combinados. Se proporciona descripciones más detalladas de estos tratamientos en el documento GB-A 1 084 070, el documento DE-A 4 423 140, el documento DE-A 4 417 907, el documento EP-A 659 909, el documento EP-A 537 633, el documento DE-A 4 001 466, el documento EP-A 292 801, el documento EP-A 291 760 y el documento US 4.458.005.

Revestimiento

45 El revestimiento sensible al calor, que es proporcionado sobre el soporte, funciona como positivo. El revestimiento de un revestimiento sensible al calor que funciona como positivo no se disuelve en una disolución de revelador alcalino en las zonas no expuestas y se vuelve soluble en las zonas expuestas en el tiempo utilizado para revelar la plancha. El revestimiento comprende un primer polímero como se ha definido antes, un agente absorbente de

infrarrojos y una resina fenólica. Dicha resina fenólica es una resina oleófila soluble alcalina de la que está reducida la solubilidad en una disolución de revelado alcalina en el revestimiento y de la que está aumentada la solubilidad en una disolución de revelado alcalina después del calentamiento o la radiación IR. El revestimiento preferiblemente comprende adicionalmente un inhibidor de la disolución con lo que se reduce la velocidad de disolución en una disolución de revelado alcalina. Debido a esta solubilidad diferencial la velocidad de disolución de las zonas expuestas es suficientemente más alta que en las zonas no expuestas.

La resina fenólica es preferiblemente una resina novolac, resol o polivinilfenólica; es más preferida novolac. Los ejemplos típicos de tales polímeros se describen en el documento DE-A-4007428, el documento DE-A-4027301 y el documento DE-A-4445820. Otros polímeros preferidos son las resinas fenólicas en las que el grupo fenilo o el grupo hidroxilo de la unidad monomérica fenólica están modificados químicamente con un sustituyente orgánico como se describe en el documento EP 894 622, el documento EP 901 902, el documento EP 933 682, el documento WO99/63407, el documento EP 934 822, el documento EP 1 072 432, el documento US 5,641,608, el documento EP 982 123, el documento WO 99/01795, el documento WO 04/035310, el documento WO 04/035686, el documento WO 04/035645, el documento WO 04/035687 o el documento EP 1 506 858.

La resina novolac o la resina resol se pueden preparar mediante policondensación de al menos un miembro seleccionado entre hidrocarburos aromáticos tales como fenol, o-cresol, p-cresol, m-cresol, 2,5-xilenol, 3,5-xilenol, resorcinol, pirogalol, bisfenol, bisfenol A, trisfenol, o-etilfenol, p-etilfenol, propilfenol, n-butilfenol, t-butilfenol, 1-naftol y 2-naftol, con al menos un aldehído o cetona seleccionado entre aldehídos tales como formaldehído, glioxal, acetaldehído, propionaldehído, benzaldehído y furfural y cetonas tales como acetona, metilacetona y metilisobutilcetona, en presencia de un catalizador ácido. En lugar de formaldehído y acetaldehído, se pueden utilizar, respectivamente, paraformaldehído y paraldehído.

El peso molecular medio ponderal, medido por medio de cromatografía de penetración en gel utilizando calibración universal y patrones de poliestireno, de la resina novolac es preferiblemente de 500 a 150.000 g/mol, más preferiblemente de 1.500 a 50.000 g/mol.

La resina de poli(vinilfenol) puede ser también un polímero de uno o más monómeros que contienen hidroxifenilo tales como hidroxiestirenos o (met)acrilatos de hidroxifenilo. Los ejemplos de tales hidroxiestirenos son o-hidroxiestireno, m-hidroxiestireno, p-hidroxiestireno, 2-(o-hidroxifenil)propileno, 2-(m-hidroxifenil)propileno y 2-(p-hidroxifenil)propileno. Tal hidroxiestireno puede tener un sustituyente tal como cloro, bromo, yodo, flúor o un grupo alquilo C₁-C₄, en su anillo aromático. Un ejemplo de tal (met)acrilato de hidroxifenilo es metacrilato de 2-hidroxifenilo.

La resina de poli(vinilfenol) se puede preparar usualmente polimerizando uno o más monómeros que contienen hidroxifenilo en presencia de un iniciador de radicales o un iniciador de polimerización catiónico. La resina de poli(vinilfenol) se puede preparar también copolimerizando uno o más de estos monómeros que contienen hidroxifenilo con otros compuestos monoméricos tales como monómeros de acrilato, monómeros de metacrilato, monómeros de acrilamida, monómeros de metacrilamida, monómeros de vinilo, monómeros de vinilo aromáticos o monómeros de dieno.

El peso molecular medio ponderal, medido por medio de cromatografía de penetración en gel utilizando calibración universal y patrones de poliestireno, de la resina de poli(vinilfenol) es preferiblemente de 1,000 a 200.000 g/mol, más preferiblemente de 1.500 a 50.000 g/mol.

Los ejemplos de las resinas fenólicas son:

POL-01: ALNOVOL SPN452 es una disolución de una resina novolac, 40% en peso en Dowanol PM, obtenida de CLARIANT GmbH.

Dowanol PM: consiste en 1-metoxi-2-propanol (>99,5 %) y 2-metoxi-1-propanol (<0,5 %).

POL-02: ALNOVOL SPN400 es una disolución de una resina novolac, 44 % en peso en Dowanol PMA, obtenida de CLARIANT GmbH.

Dowanol PMA: consiste en acetato de 2-metoxi-1-metil-etilo.

POL-03: ALNOVOL HPN100 una resina novolac obtenida de CLARIANT GmbH.

POL-04: DURITE PD443 es una resina novolac obtenida de BORDEN CHEM. INC.

POL-05: DURITE SD423A es una resina novolac obtenida de BORDEN CHEM. INC.

- POL-06: DURITE SD126A es una resina novolac obtenida de BORDEN CHEM. INC.
- POL-07: BAKELITE 6866LB02 es una resina novolac obtenida de BAKELITE AG.
- 5 POL-08: BAKELITE 6866LB03 es una resina novolac obtenida de BAKELITE AG.
- POL-09: KR 400/8 es una resina novolac obtenida de KOYO CHEMICALS INC.
- POL-10: HRJ 1085 es una resina novolac obtenida de SCHNECTADY INTERNATIONAL INC.
- 10 POL-11: HRJ 2606 es una resina fenólica novolac obtenida de SCHNECTADY INTERNATIONAL INC.
- POL-12: LYNCUR CMM es un copolímero de 4-hidroxi-estireno y metacrilato de metilo obtenido de SIBER HEGNER.
- 15

De acuerdo con una realización más preferida de la presente invención, el revestimiento sensible al calor comprende una capa sensible al calor y una capa intermedia. La capa intermedia está presente entre la capa sensible al calor y la superficie hidrófila del soporte. En una realización aún más preferida, la capa sensible al calor comprende una resina fenólica y opcionalmente un inhibidor, y la capa intermedia comprende un primer polímero como se ha definido antes.

20

El revestimiento sensible al calor puede comprender adicionalmente otro polímero que es insoluble en agua y soluble en una disolución alcalina tal como un polímero orgánico que tiene grupos ácidos con un pKa de menos de 13 para asegurar que la capa sea soluble o al menos embebible en reveladores acuosos alcalinos. Ventajosamente, el aglutinante es un polímero o un producto policondensado, por ejemplo un poliéster, una resina de poliamida, una resina epoxídica, una resina acetálica, una resina acrílica, una resina metacrílica, una resina con una base de estireno, una resina de poliuretano o poliurea. El polímero puede tener uno o más grupos funcionales seleccionados de la lista de

25

- 30 (i) un grupo sulfonamida tal como $-\text{SO}_2\text{-NH-R}^9$ donde R^9 representa a hidrógeno o un grupo hidrocarbonado sustituido opcionalmente tal como un grupo alquilo, arilo o heteroarilo sustituido opcionalmente,
- (ii) un grupo imida activo tal como $-\text{SO}_2\text{-NH-CO-R}^h$ $\text{SO}_2\text{-NH-SO}_2\text{-R}^h$ o $-\text{CO-NH-SO}_2\text{-R}^h$ donde R^h representa un hidrógeno o un grupo hidrocarbonado sustituido opcionalmente tal como un grupo alquilo, arilo o heteroarilo sustituido opcionalmente,
- 35 (iii) un grupo carboxilo,
- (iv) un grupo sulfónico, y
- (v) un grupo fosfórico; son más preferidos un grupo sulfonamida o un grupo imida activo. El polímero se puede seleccionar entre un copolímero que comprende una unidad monomérica de N-bencil-maleimida o una unidad monomérica que comprende un grupo sulfonamida como se describe en el documento EP-A 933 682, el documento EP 0 894 622 (página 3 línea 16 a página 6 línea 30), el documento EP-A 0 982 123 (página 3 línea 56 a página 51 línea 5), el documento EP-A 1 072 432 (página 4 línea 21 a página 10 línea 29) y el documento WO 99/63407 (página 4 línea 13 a página 9 línea 37).
- 40

Otros polímeros que tienen un grupo ácido son productos policondensados y polímeros que tienen grupos hidroxilo fenólicos libres, como los obtenidos, por ejemplo, haciendo reaccionar fenol, resorcinol, un cresol, un xilenol o un trimetilfenol con aldehídos, especialmente se pueden añadir formaldehído, o cetonas, al revestimiento sensible al calor. Los productos policondensados de compuestos aromáticos sustituidos con sulfamoilo o carbamoilo también son adecuados. Igualmente son adecuados los polímeros de ureas, éteres vinílicos, alcoholes vinílicos, acetales vinílicos o vinilamidas sustituidas con bismetilol y polímeros de acrilatos de fenilo y copolímeros de hidroxifenilmaleimidadas. Además, se pueden mencionar los polímeros que tienen unidades de compuestos vinilaromáticos, N-aril(met)acrilamidas o (met)acrilatos de arilo, siendo posible que cada una de estas unidades tenga también uno o más grupos carboxilo, grupos hidroxilo fenólicos, grupos sulfamoilo o grupos carbamoilo. Los ejemplos específicos incluyen polímeros que tienen unidades de (met)acrilato de 2-hidroxifenilo, de N-(4-hidroxifenil)(met)acrilamida, de N-(4-sulfamoilfenil)-(met)acrilamida, de N-(4-hidroxi-3,5-dimetilbencil)-(met)acrilamida, o 4-hidroxiestireno o de hidroxifenilmaleimida. Los polímeros pueden contener adicionalmente unidades de otros monómeros que pueden no tener unidades ácidas. Tales unidades incluyen compuestos vinilaromáticos, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de bencilo, metacrilamida o acrilonitrilo.

45

50

55

Disolución inhibidor

60

En una realización preferida de la presente invención, el revestimiento sensible al calor o la capa sensible al calor también contiene uno o más inhibidores de la disolución. Los inhibidores de la disolución son compuestos que reducen la velocidad de disolución del polímero hidrófilo en el revelador alcalino acuoso en las áreas no expuestas del revestimiento y donde esta reducción de la velocidad de disolución es destruida por el calor generado durante la

5 exposición de manera que el revestimiento se disuelve rápidamente en el revelador en las zonas expuestas. La disolución de inhibidor exhibe una flexibilidad sustancial de la velocidad de disolución entre las zonas expuestas y no expuestas. Preferentemente, el inhibidor de la disolución tiene una buena flexibilidad de la velocidad de disolución cuando las zonas de revestimiento expuestas se han disuelto completamente en el revelador antes de que las zonas no expuestas sean atacadas por el revelador hasta un grado tal que resulte afectada la capacidad de aceptación de tinta del revestimiento. El inhibidor o los inhibidores de la disolución se pueden añadir a la capa que comprende el polímero hidrófobo comentado anteriormente.

10 La velocidad de disolución del revestimiento no expuesto en el revelador se reduce preferiblemente por medio de la interacción entre el polímero hidrófobo y el inhibidor, debido p. ej. a los puentes de hidrógeno entre estos compuestos. Los inhibidores de la disolución adecuados son preferiblemente compuestos orgánicos que comprenden al menos un grupo aromático y un sitio para los puentes de hidrógeno, p. ej. un grupo carbonilo, un grupo sulfonilo, o un átomo de nitrógeno que puede ser cuaternarizado y que puede ser parte de un anillo heterocíclico o que puede ser parte de un sustituyente amínico de dicho compuesto orgánico. Los inhibidores de la disolución de este tipo adecuados se han descrito p. ej. en los documentos EP-A 825 927 y 823 327.

15 Los polímeros repelentes de agua representan otro tipo de inhibidores de la disolución adecuados. Tales polímeros parecen incrementar la resistencia al revelador del revestimiento repeliendo el revelador acuoso del revestimiento. Los polímeros repelentes de agua se pueden añadir a la capa que comprende el primer polímero y/o pueden estar presentes en una capa separada proporcionada en la parte superior de la capa con el primer polímero. En la última realización, el polímero repelente de agua forma una capa barrera que protege el revestimiento del revelador y la solubilidad de la capa barrera en el revelador o la penetrabilidad de la capa barrera por el revelador se pueden aumentar por medio de la exposición a calor o a luz infrarroja, como se describe p. ej. en el documento EP-A 864420, el documento EP-A 950 517 y el documento WO99/21725. Los ejemplos preferidos de los polímeros repelentes de agua son los polímeros que comprenden unidades de siloxano y/o perfluoroalquilo. En una realización, el revestimiento contiene tal polímero repelente de agua en una cantidad entre 0,5 y 25 mg/m², preferiblemente entre 0,5 y 15 mg/m² y muy preferiblemente entre 0,5 y 10 mg/m². Cuando el polímero repelente de agua es también repelente de tinta, p. ej. en el caso de los polisiloxanos, cantidades superiores a 25 mg/m² pueden dar como resultado una escasa aceptación de la tinta de las zonas no expuestas. Una cantidad inferior a 0,5 mg/m² puede conducir por otra parte a una resistencia al revelado insatisfactoria. El polisiloxano puede ser un polímero o copolímero lineal, cíclico o entrecruzado complejo. El término compuesto de polisiloxano incluirá cualquier compuesto que contiene más de un grupo siloxano -Si(R,R')-O-, donde R y R' son grupos alquilo o arilo sustituidos opcionalmente. Los siloxanos preferidos son los fenilalquilsiloxanos y los dialquilsiloxanos. El número de grupos siloxano en el (co)polímero es al menos 2, preferiblemente al menos 10, más preferiblemente al menos 20. Puede ser menor de 100, preferiblemente menor de 60. En otra realización, el polímero repelente de agua es un copolímero de bloques o un copolímero de injerto de un bloque de poli(óxido de alquileno) y un bloque de un polímero que comprende unidades de siloxano y/o unidades de perfluoroalquilo. Un copolímero adecuado comprende alrededor de 15 a 25 unidades de siloxano y de 50 a 70 grupos óxido de alquileno. Los ejemplos preferidos incluyen copolímeros que comprenden fenilmetilsiloxano y/o dimetilsiloxano así como óxido de etileno y/u óxido de propileno, tales como Tego Glide 410, Tego Wet 265, Tego Protect 5001 o Silikofen P50/X, todos asequibles comercialmente de Tego Chemie, Essen, Germany. Tal copolímero actúa como un tensioactivo que después del revestimiento, debido a su estructura bifuncional, automáticamente se sitúa en la interfase entre el revestimiento y el aire y de este modo forma una capa superior separada incluso cuando se aplica el revestimiento completo a partir de una sola disolución de revestimiento. Simultáneamente, tales tensioactivos actúan como un agente de diseminación que mejora la calidad del revestimiento. Alternativamente, el polímero repelente de agua se puede aplicar en una segunda disolución, aplicado como revestimiento en la parte superior de la capa que comprende el polímero hidrófobo. En esa realización, puede ser ventajoso utilizar un disolvente en la segunda disolución de revestimiento que no sea capaz de disolver los ingredientes presentes en la primera capa de manera que se obtenga una fase repelente de agua altamente concentrada en la parte superior del revestimiento.

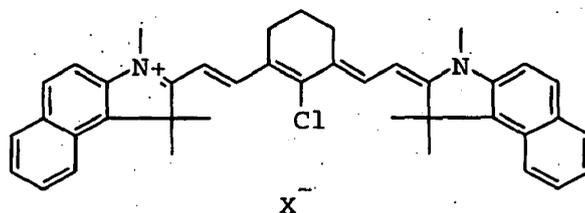
50 **Acelerador del Revelado**

Preferiblemente, también están incluidos uno o más aceleradores del revelado en el revestimiento sensible al calor o en la capa sensible al calor, es decir compuestos que actúan como promotores de la disolución debido a que son capaces de aumentar la velocidad de disolución del revestimiento no expuesto en el revelador. La aplicación simultánea de inhibidores y aceleradores de la disolución permite un ajuste fino preciso del comportamiento de la disolución del revestimiento. Los aceleradores de la disolución adecuados son los anhídridos cíclicos, los fenoles o los ácidos orgánicos. Los ejemplos del anhídrido cíclico incluyen anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido maleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido alfa-fenilmaleico, anhídrido succínico, y anhídrido piromelítico, como se describe en la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.115.128. Los ejemplos de los fenoles incluyen bisfenol A, p-nitrofenol, p-etoxifenol, 2,4,4'-trihidroxibenzofenona, 2,3,4-trihidroxibenzofenona, 4-hidroxibenzofenona, 4,4',4"-trihidroxitriifenilmetano, y 4,4',3",4"-tetrahidroxi-3,5,3',5'-tetrametiltrifenil-metano, y similares. Los ejemplos de los ácidos orgánicos incluyen ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos, ácidos alquilsulfúricos, ácidos fosfónicos, fosfatos, y ácidos carboxílicos, como se

describe, por ejemplo, en los documentos JP-A Núms. 60-88.942 y 2-96.755. Los ejemplos específicos de estos ácidos orgánicos incluyen ácido p-toluenosulfónico, ácido dodecibencenosulfónico, ácido p-toluenosulfínico, ácido etilsulfúrico, ácido fenilfosfónico, ácido fenilfosfínico, fosfato de fenilo, fosfato de difenilo, ácido benzoico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido p-toluico, ácido 3,4-dimetoxibenzoico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido erúico, ácido láurico, ácido n-undecanoico, y ácido ascórbico. La cantidad del anhídrido de ácido cíclico, el fenol, o el ácido orgánico contenido en el revestimiento se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 20% en peso, con respecto al revestimiento como un todo.

Exposición

El material puede ser expuesto a modo de imagen directamente con calor, p. ej. por medio de un cabezal térmico, o indirectamente por medio de luz infrarroja, que es convertida preferiblemente en calor por un compuesto absorbente de luz infrarroja, que puede ser un colorante o pigmento que tiene un máximo de absorción en el intervalo de longitud de onda infrarrojo. El colorante o pigmento absorbente de luz infrarroja está presente preferiblemente en el revestimiento sensible al calor o la capa sensible al calor y por lo general a una concentración que oscila entre 0,25 y 10,0% en peso, más preferiblemente entre 0,5 y 7,5% en peso con respecto al revestimiento como un todo. Los compuestos absorbentes de IR preferidos son colorantes tales como los colorantes de cianina o merocianina o pigmentos tales como negro de humo. Un compuesto adecuado es el siguiente colorante infrarrojo IR-1:



donde X^- es un contraión adecuado tal como tosilato.

El revestimiento sensible al calor, o la capa sensible al calor y/o la capa intermedia, puede contener adicionalmente un colorante orgánico que absorbe luz visible de manera que se obtiene una imagen perceptible después de la exposición a modo de imagen y el posterior revelado. Tal colorante se denomina con frecuencia colorante de contraste o colorante indicador. Preferiblemente, el colorante tiene un color azul y un máximo de absorción en el intervalo de longitud de onda entre 600 nm y 750 nm. Si bien el colorante absorbe luz visible, preferiblemente no sensibiliza el precursor de planchas de impresión, es decir el revestimiento no se vuelve más soluble en el revelador después de la exposición a luz visible. Los ejemplos adecuados de tal colorante de contraste son los colorantes de triarilmetano cuaternarizados.

De acuerdo con una realización preferida, el colorante de contraste está presente en el revestimiento sensible al calor, o la capa sensible al calor y/o la capa intermedia.

De acuerdo con una realización altamente preferida, el compuesto absorbente de luz infrarroja se concentra en el revestimiento sensible al calor o la capa sensible al calor.

El precursor de planchas de impresión de la presente invención puede ser expuesto a luz infrarroja con LED o con un láser. Preferiblemente, se utiliza un láser que emite luz casi infrarroja que tiene una longitud de onda en el intervalo de alrededor de 750 a alrededor de 1500 nm, tal como un diodo láser semiconductor, un láser Nd:YAG o Nd:YLF. La energía requerida del láser depende de la sensibilidad del láser registrador de la imagen, el tiempo de permanencia del láser, que se determina por medio del diámetro del punto láser (valor típico de las filmadoras de plancha modernas a $1/e^2$ de intensidad máxima: 10-25 μm), la velocidad de barrido y la resolución del aparato de exposición (es decir el número de píxeles dirigibles por unidad de distancia lineal, a menudo expresada en puntos por pulgada o dpi; valor típico: 1000-4000 dpi).

Por lo común se utilizan dos tipos de aparatos de exposición láser: filmadoras de plancha de tambor interno (ITD) y externo (XTD). Las filmadoras de plancha ITD para las planchas térmicas están caracterizadas por lo general por una velocidad de barrido muy alta de hasta 500 m/s y pueden requerir una energía láser de varios Vatios. Las filmadoras de plancha XTD para planchas térmicas que tienen una energía láser de alrededor de 200 mW a alrededor de 1 W funcionan a una velocidad de barrido inferior, p. ej. de 0,1 a 10 m/s.

Las filmadoras de plancha conocidas se pueden utilizar como un aparato de exposición fuera de la máquina, lo que ofrece el beneficio de una reducción del tiempo de inactividad de la prensa. También se pueden utilizar configuraciones de las filmadoras de plancha XTD para la exposición dentro de la máquina, que ofrecen el beneficio del registro inmediato en una prensa multi-color. Más detalles técnicas de los aparatos de exposición dentro de la máquina se describen p. ej. en el documento US 5.174.205 y el documento US 5.163.368.

En la etapa de revelado, las zonas sin imagen del revestimiento se eliminan por medio de inmersión en un revelador alcalino acuoso, que se puede acompañar de frotado mecánico, p. ej. por medio de un cepillo giratorio. El revelador comprende un agente alcalino que puede ser un agente alcalino inorgánico tal como un hidróxido de metal alcalino, un agente alcalino orgánico tal como una amina, y/o un silicato alcalino tal como un silicato de metal alcalino o un metasilicato de metal alcalino. El revelador tiene preferiblemente un pH de alrededor de 10, más preferiblemente de alrededor de 12. El revelador puede contener adicionalmente componentes tales como una sustancia tampón, un agente complejante, un agente antiespumante, un disolvente orgánico, un inhibidor de la corrosión, un colorante, un agente anti-residuos, un agente que prevenga la disolución tal como un tensioactivo no iónico, un tensioactivo aniónico, catiónico o anfotérico y/o un agente hidrotrópico como es conocido en la técnica. El revelador puede contener adicionalmente un compuesto polihidroxilado tal como p. ej. sorbitol, preferiblemente en una concentración de al menos 40 g/l, y también un compuesto que contiene óxido de polietileno tal como p. ej. Supronic B25, asequible comercialmente de RODIA, preferiblemente a una concentración de a lo sumo 0,15 g/l.

La etapa de revelado puede estar seguida de una etapa de enjuagado y/o una etapa de engomado. La etapa de engomado implica el post-tratamiento de la plancha impresión litográfica con una disolución de goma. La disolución de goma es por lo general un líquido acuoso que comprende uno o más compuestos protectores de la superficie que son capaces de proteger la imagen litográfica de una plancha de impresión de la contaminación o el deterioro. Los ejemplos adecuados de tales compuestos polímeros o tensioactivos hidrófilos formadores de película.

El precursor de plancha puede, si se requiere, ser sometido a post-tratamiento con un agente corrector o un conservante adecuados o como es conocido en la técnica. Para aumentar la resistencia a la plancha de impresión acabada y por tanto para prolongar el tiempo de ejecución, la capa se puede calentar brevemente a elevadas temperaturas ("cocción"). La plancha se puede secar antes de la cocción o se seca durante el propio procedimiento de cocción. Durante la etapa de cocción, la plancha se puede calentar a una temperatura que es superior a la temperatura de transición vítrea del revestimiento sensible al calor, p. ej. entre 100°C y 230°C a lo largo de un período de 40 segundos a 5 minutos. La cocción se puede realizar en hornos de aire caliente convencionales o por medio de irradiación con lámparas que emiten en el espectro infrarrojo o ultravioleta. Como resultado de esta etapa de cocción, la resistencia de la plancha de impresión a los limpiadores de planchas, los agentes correctores y las tintas de impresión curables por medio de UV aumenta. Semejante post-tratamiento térmico se describe, entre otros, en el documento DE 1.447.963 y el documento GB 1.154.749.

La plancha de impresión obtenida de este modo se puede utilizar para la denominada impresión offset en mojado convencional, en la que se suministran a la plancha la tinta y un líquido de humedecimiento acuoso. Otro método de impresión adecuado utiliza la denominada tinta de un solo líquido sin líquido de humedecimiento. Las tintas de un solo líquido adecuadas se han descrito en el documento US 4.045.232; el documento US 4.981.517 y el documento US 6.140.392. En una realización muy preferida, la tinta de un solo líquido comprende una fase de tinta, también denominada fase hidrófoba u oleófila, y una base de polioliol como se describe en el documento WO 00/32705.

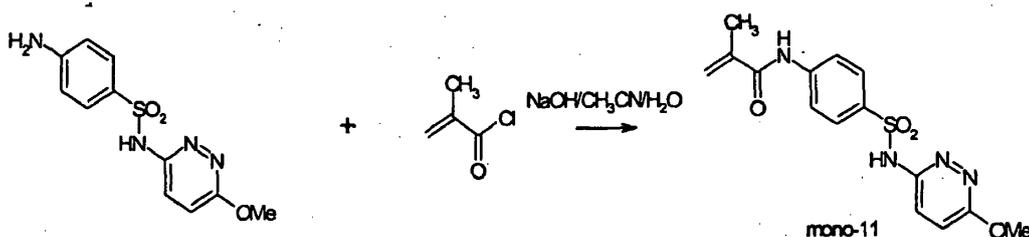
EJEMPLOS

Síntesis de monómeros para el polímero específico

Las síntesis de Mono-01, Mono-02, Mono-08, Mono-09 y Mono-13 han sido descritas por Hofmann et al., Makromolekulare Chemie, 177, 1791-1813 (1976). Se han preparado otros varios monómeros de acuerdo con los siguientes esquemas de reacción. Resulta obvio para los expertos en la técnica que son posibles numerosas variaciones para la preparación de los diferentes monómeros.

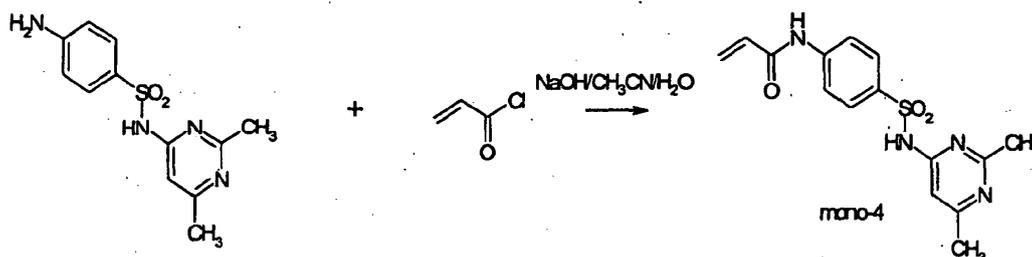
El Mono-11 ha sido preparado de una manera similar a la de Kang y Bae, Journal of Controlled Release, 80, 145-155. Los detalles para la síntesis se proporcionan más abajo.

Síntesis de Mono-11:



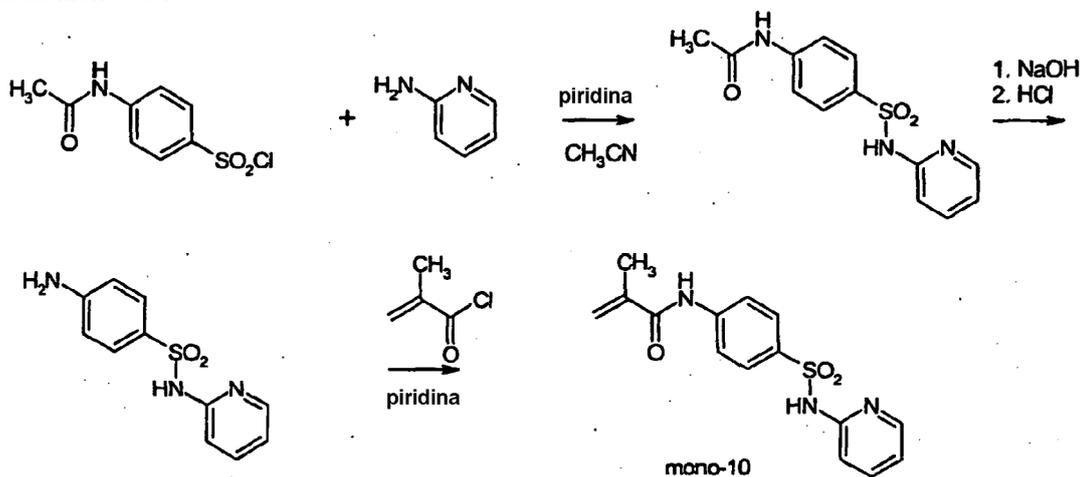
- 5 Se suspendieron 10 g (35,6 mmoles) de 4-amino-N-(6-metoxi-3-piridazinil)-bencenosulfonamida en 120 ml de acetonitrilo. Se añadió una disolución de 1,42 g (35,6 mmoles) de NaOH en 30 ml agua y la mezcla de reacción se enfrió a -10°C . Se añadió gota a gota una disolución de 3,72 g (35,6 mmoles) de cloruro de metacrililo en 10 ml de acetonitrilo, mientras que la temperatura se mantuvo a -10°C . La reacción se dejó continuar durante 1 hora a temperatura ambiente. Se añadieron 10 mg de BHT y la mezcla se evaporó a presión reducida. El residuo oleoso se disolvió en una mezcla de 150 ml de cloruro de metileno y 100 ml de HCl 2 N. El cloruro de metileno se extrajo con 50 ml de HCl 2 N y 100 ml de agua, se secó sobre MgSO_4 y se evaporó a presión reducida. El compuesto se purificó, utilizando cromatografía en columna preparativa. Se aislaron 2,39 g de Mono-11 (19%).
- 10 El Mono-04 se preparó de acuerdo con un método similar, utilizando cloruro de acrililo en lugar de cloruro de metacrililo.

Síntesis de Mono-04:



- 15 Se suspendieron 24,9 g (89,5 mmoles) de 4-amino-N-(2,6-dimetil-4-pirimidinil)-bencenosulfonamida en 500 ml de acetonitrilo. Se añadió una disolución de 5,01 g (89,5 mmoles) de KOH en 75 ml agua. La mezcla de reacción se enfrió a 0°C y se añadió gota a gota una disolución de 8,10 g (89,5 mmoles) de cloruro de acrililo. La reacción se dejó continuar durante 14 horas a temperatura ambiente. Se formó un pequeño precipitado y se eliminó mediante filtración. Se añadieron 25 mg de BHT y la mezcla de reacción se evaporó a presión reducida. El residuo se disolvió en 350 ml de metanol a reflujo. Después de enfriar a temperatura ambiente, la disolución metanólica se añadió a 1,6 l de una mezcla de hexano-metil terc-butil éter (1/1). El mono-4 precipitado bruto se aisló por medio de filtración y se secó. El Mono-04 se purificó, utilizando cromatografía en columna preparativa.
- 20

Síntesis de Mono-10 :



- 25 **Preparación de la 4-amino-N-2-piridinilbencenosulfonamida intermedia**

- 30 Se disolvieron 288,75 g (1,21 moles) de cloruro de 4-(acetilamino)-bencenosulfonilo y 113,8 g (1,21 moles) de 2-aminopiridina en 1350 ml de acetonitrilo. Se añadieron 105,2 g (1,33 moles) de piridina a lo largo de 5 minutos y la mezcla se calentó a 60°C . La reacción se dejó continuar durante 2 horas a 60°C . Después de enfriar, la N-[4-[(2-piridinilamino)sulfonyl]fenil]-acetamida precipitó parcialmente del medio y se aisló mediante filtración. Se aisló una segunda cosecha por medio de evaporación del producto filtrado a presión reducida y tratamiento del residuo con 1500 ml de agua/hielo. Una segunda parte de la N-[4-[(2-piridinilamino)sulfonyl]fenil]-acetamida se aisló por medio de filtración. Las dos fracciones se combinaron y se trataron con 1500 ml agua a 40°C . La N-[4-[(2-piridinilamino)sulfonyl]fenil]-acetamida se aisló por medio de filtración y se secó. Se aislaron 155,9 g (55%) de N-[4-[(2-piridinilamino)sulfonyl]fenil]-acetamida.
- 35

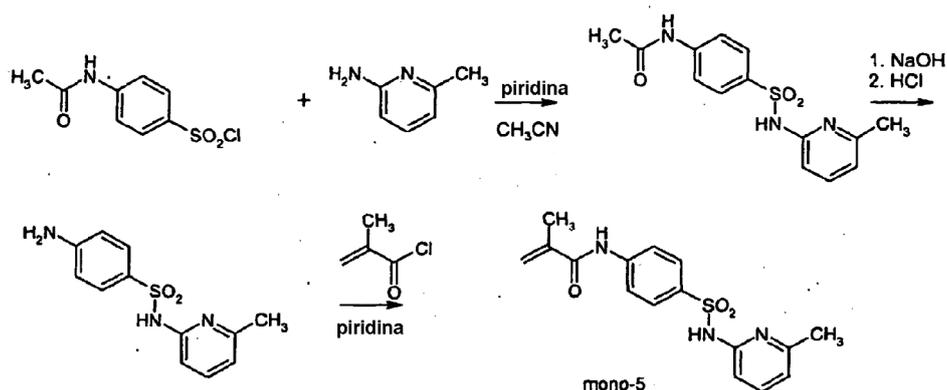
La N-[4-[(2-piridinilamino)sulfonyl]fenil]-acetamida aislada se disolvió en 2,5 l de una mezcla de etanol y 1-metoxi-2-propanol (1/1). Se añadieron 105 g (2,66 moles) de NaOH y la mezcla se sometió a reflujo durante una hora. La mezcla de reacción se dejó enfriando a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se disolvió en 1300 ml agua y la mezcla se aciduló a pH 1 utilizando HCl (conc.). Las impurezas precipitadas se eliminaron por medio de filtración y la fracción acuosa se extrajo tres veces con 450 ml de cloruro de metileno. La fracción acuosa se neutralizó a pH 7, utilizando una disolución 10 N de NaOH. La 4-amino-N-2-piridinil-bencenosulfonamida precipitada del medio, se aisló por medio de filtración y se secó. Se aislaron 93,4 g (70,7%) de 4-amino-N-2-piridinil-bencenosulfonamida.

Preparación de Mono-10 :

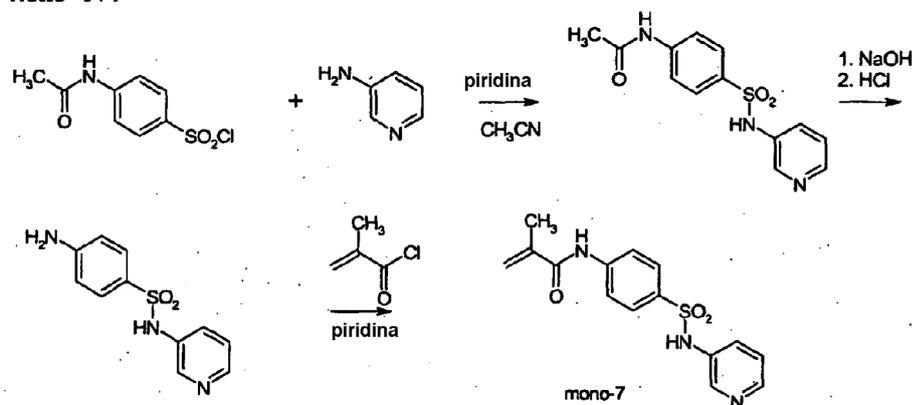
Se disolvieron 24,9 g (0,1 moles) de 4-amino-N-2-piridinil-bencenosulfonamida y 0,25 g de BHT en 400 ml de piridina. La mezcla de reacción se enfrió a 0°C. Se añadieron gota a gota 12,54 g (0,12 moles) de cloruro de metacrililo. La reacción se dejó continuar durante 1 hora entre 0 y 5°C, seguido de reacción durante la noche a temperatura ambiente. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se vertió en 1 l de etanol/agua 1/1. El mono-10 bruto precipitado del medio, se aisló por medio de filtración y se secó. El mono-10 bruto se sometió a reflujo en 200 ml acetona/agua 1/1, se aisló una segunda vez por medio de filtración y se secó. Se aislaron 16,3 g (49%) de Mono-10.

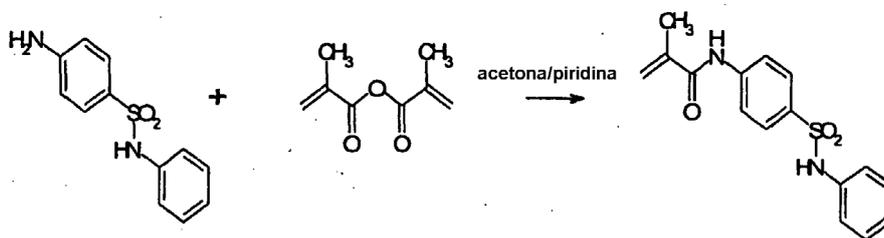
El Mono-05, el Mono-06 y el Mono-07 se prepararon utilizando una metodología muy similar según se ilustra mediante los respectivos esquemas de reacción.

Mono-05:



Mono-07:



Síntesis del Monómero Comparativo-01:

Se disolvieron 124,15 g (0,5 moles) de 4-amino-N-fenil-bencenosulfonamida, 1,57 g de ditionita sódica y 1,65 g de BHT en 1 l de dimetilacetamida. Se añadieron 92,50 g (0,6 moles) de anhídrido metacrílico seguido de la adición de 39,55 g (0,5 moles) de piridina. La mezcla de reacción se calentó a 140°C a lo largo de 16 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriando a temperatura ambiente y se vertió en 5 l de hielo/agua. El producto bruto precipitado se aisló y se sometió a reflujo en 300 ml de metanol. La mezcla se dejó enfriando a temperatura ambiente y el Monómero Comparativo-01 se aisló por medio de filtración y se secó. Se aislaron 89 g (56%) del Monómero Comparativo-01.

La síntesis de los otros monómeros se puede llevar a cabo en un método similar como se ha descrito antes.

Preparación del Polímero-01 y del Polímero Comparativo-01.

En un reactor de 250 ml, se añadieron 160 mmoles de la sulfonamida apropiada, es decir Mono-01 para el Polímero-01 y Monómero Comparativo-01 para el Polímero Comparativo-01, 20,6 g (132 mmoles) de bencilacrilamida, 2,31 g (32 mmoles) de ácido acrílico y 104 g de gamma-butirolactona y la mezcla se calentó a 140°C, mientras se agitaba a 200 rpm. Sobre el reactor se situó un flujo constante de nitrógeno. Después de la disolución de todos los componentes, el reactor se enfrió a 100°C. Se añadieron 0,37 ml de Trigonox DC50, asequible comercialmente de AKZO NOBEL, seguido de la adición de 1,48 ml de Trigonox 141, asequible comercialmente de AKZO NOBEL, en 3,66 ml de butirolactona. Se inició la polimerización y el reactor se calentó a 140°C a lo largo de 2 horas mientras se dosificaban 1,87 ml de Trigonox DC50. La mezcla se agitó a 400 rpm y la polimerización se dejó continuar durante 2 horas a 140°C. La mezcla de reacción se enfrió a 120°C y la velocidad del agitador se aumentó a 500 revoluciones/min. Se añadieron 86,8 ml de 1-metoxi-2-propanol y la mezcla de reacción se dejó enfriando a temperatura ambiente.

Los polímeros se analizaron con espectroscopia de RMN ¹H y cromatografía de exclusión por tamaños, utilizando dimetilacetamida/LiCl al 0,21% como eluyente en una columna B mixta 3x y con relación a patrones de poliestireno.

	M _n	M _w	PD
Polímero-01	21800	66400	3,05
Polímero Comparativo-01	15450	28300	1,83

Preparación del Polímero-02 y del Polímero-04 al Polímero-06.

En un reactor de 250 ml, se añadieron 162 mmoles de la sulfonamida apropiada, es decir Mono-01 para el Polímero-02, Mono-03 para el Polímero-04, Mono-07 para el Polímero-05 y Mono-05 para el Polímero-06, 21,3 g (132 mmoles) de bencilacrilamida, 0,43 g (6 mmoles) de ácido acrílico y 103 g de gamma-butirolactona y la mezcla se calentó a 140°C, mientras se agitaba a 200 revoluciones/min. Sobre el reactor se situó un flujo constante de nitrógeno. Después de la disolución de todos los componentes, el reactor se enfrió a 100°C. Se añadieron 0,35 ml Trigonox DC50 seguido de la adición de 1,39 ml de Trigonox 141 en 3,43 ml de butirolactona. Se inició la polimerización y el reactor se calentó a 140°C a lo largo de 2 horas mientras se dosificaban 1,75 ml de Trigonox DC50. La mezcla se agitó a 400 rpm y la polimerización se dejó continuar durante 2 horas a 140°C. La mezcla de reacción se enfrió a 120°C y la velocidad del agitador se aumentó a 500 revoluciones/min. Se añadieron 85,7 ml de 1-metoxi-2-propanol y la mezcla de reacción se dejó enfriando a temperatura ambiente.

El Polímero-02 se analizó con espectroscopia de RMN ¹H y cromatografía de exclusión por tamaños, utilizando dimetilacetamida/LiCl al 0,21% como eluyente en una columna B mixta 3x y con relación a patrones de poliestireno.

	M _n	M _w	PD
Polímero-02	23500	67000	2,84
Polímero-04	34800	165730	4,76

	M _n	M _w	PD
Polímero-05	23400	44800	1,91
Polímero-06	24250	55270	2,24

Preparación del Polímero-03 y del Polímero-07.

- 5 En un reactor de 250 ml, se añadieron 132 mmoles de la sulfonamida apropiada, es decir Mono-01 para el Polímero-03 y Mono-08 para el Polímero-07, 25,0 g (160 mmoles) de bencilacrilamida, 2,31 g (32 mmoles) de ácido acrílico y 104 g de gamma-butirolactona y la mezcla se calentó a 140°C, mientras se agitaba a 200 revoluciones/min. Sobre el reactor se situó un flujo constante de nitrógeno. Después de la disolución de todos los componentes, el reactor se enfrió a 100°C. Se añadieron 0,37 ml de Trigonox DC50, asequible comercialmente de AKZO NOBEL, seguido de la adición de 1,48 ml de Trigonox 141, asequible comercialmente de AKZO NOBEL, en 3,66 ml butirolactona. Se inició la polimerización y el reactor se calentó a 140°C a lo largo de 2 horas mientras se dosificaban 1,87 ml de Trigonox DC50. La mezcla se agitó a 400 revoluciones/min y la polimerización se dejó continuar durante 2 horas a 140°C. La mezcla de reacción se enfrió a 120°C y la velocidad del agitador se aumentó a 500 revoluciones/min. Se añadieron 86,8 ml de 1-metoxi-2-propanol y la mezcla de reacción se dejó enfriando a temperatura ambiente.
- 10 El Polímero-04 se analizó con espectroscopia de RMN H¹ y cromatografía de exclusión por tamaños, utilizando dimetilacetamida/LiCl al 0,21% como eluyente en una columna B mixta 3x y con relación a patrones de poliestireno.
- 15

	M _n	M _w	PD
Polímero-03	30520	85000	2,78
Polímero-07	17860	29830	1,67

Preparación del soporte litográfico.

- 20 Una lámina de metal de aluminio de 0,30 mm de espesor se desengrasó sumergiendo la lámina de metal en una disolución acuosa que contenía 34 g/l de hidróxido de sodio a 70°C durante 6 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,6 segundos. La lámina de metal se granó electroquímicamente durante 8 segundos utilizando una corriente alterna en una disolución acuosa que contenía 15 g/l de HCl, 15 g/l de iones SO₄²⁻ y 5 g/l de Al³⁺ a una temperatura de 37°C y una densidad de corriente de 100 A/dm². La lámina de metal de aluminio se dismutó después mediante grabado con una disolución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a 80°C
- 25 durante 5 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 4 segundos. La lámina de metal se sometió con posterioridad a oxidación anódica durante 10 segundos en una disolución 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 sometió a post-tratamiento durante 4 segundos con una disolución 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.
- 30

El soporte obtenido de este modo se caracterizó por una rugosidad superficial Ra de 0,35-0,40 µm (medida con un interferómetro NT1100) y un peso anódico de 3,0 g/m².

35

Preparación del primer revestimiento del precursor de planchas de impresión PPP-01 a PPP-09

- El primer revestimiento de PPP-01 a PPP-09 se produjo aplicando en primer lugar una primera capa de revestimiento definida en la Tabla 1 y la Tabla 2 sobre el soporte litográfico descrito con anterioridad. El revestimiento se aplicó a un grosor de revestimiento en mojado de 20 µm y después se secó a 135°C. El peso de revestimiento seco total asciende a 0,995 g/m² para PPP-02 y 0,67 g/m² para PPP-01 y PPP-03 a PPP-09.
- 40

Tabla 1: Composición de la disolución de la primera capa de revestimiento de PPP-01 a PPP-05.

INGREDIENTES	PPP-01	PPP-02	PPP-03	PPP-04	PPP-05
Dowanol (1)	12,44	19,54	12,44	12,44	3,66
Butirolactona		7,95			9,03
THF (2)	28,86		28,86	28,86	26,17
Polímero Comparativo-01 (25% en peso) (3)	7,74				
Polímero-01 (25% en peso) (4)		7,74			
Polímero-02 (25% en peso) (5)			7,74	7,46	

INGREDIENTES	PPP-01	PPP-02	PPP-03	PPP-04	PPP-05
Polímero-03 (22% en peso)(6)					8,17
Cristal Violeta (1% en peso) (7)	2,82	2,94	2,93	2,82	2,71
Tegoglide 410 (1% en peso) (8)	0,28	0,39	0,29	0,28	0,27
(1) Dowanol PM es 1-metoxi-2-propanol, asequible comercialmente de DOW CHEMICAL Company. (2) THF es tetrahidrofurano. (3) Una disolución de 25 % en peso de Polímero Comparativo-01, véase la preparación anterior. (4) Una disolución de 25 % en peso de Polímero-01, véase la preparación anterior. (5) Una disolución de 25 % en peso de Polímero-02, véase la preparación anterior. (6) Una disolución de 22 % en peso de Polímero-03, véase la preparación anterior. (7) Cristal Violeta, asequible comercialmente de CIBA-GEIGY. (8) TEGOGLIDE 410 es un copolímero de polisiloxano y poli(óxido de alquileo), asequible comercialmente de TEGO CHEMIE SERVICE GmbH.					

Tabla 2: Composición de la disolución de la primera capa de revestimiento de PPP-06 a PPP-09.

INGREDIENTES	PPP-06	PPP-07	PPP-08	PPP-09
Dowanol (1)	12,44	12,44	12,44	3,66
Butirolactona				9,03
THF (2)	28,86	28,86	28,86	26,17
Polímero-04 (25% en peso) (9)	7,74			
Polímero-05 (25% en peso) (10)		7,74		
Polímero-06 (25% en peso) (11)			7,74	
Polímero-07 (22% en peso) (12)				8,17
Cristal Violeta (1% en peso) (7)	2,93	2,93	2,93	2,71
Tegoglide 410 (1% en peso) (8)	0,29	0,29	0,29	0,27
(9) Una disolución de 25 % en peso de Polímero-04, véase la preparación anterior. (10) Una disolución de 25 % en peso de Polímero-05, véase la preparación anterior. (11) Una disolución de 25 % en peso de Polímero-06, véase la preparación anterior. (12) Una disolución de 22 % en peso de Polímero-07, véase la preparación anterior.				

5 **Preparación del segundo revestimiento del precursor de planchas de impresión PPP-01 a PPP-03 y PPP-06 a PPP-08**

10 Sobre la primera capa revestida, se aplicó como revestimiento una segunda capa según se define en la Tabla 3 a un grosor de revestimiento en mojado de 25 µm para PPP-02 y 16 µm para PPP-01, PPP-03 y PPP-06 a PPP-08 y se secó a 135°C. El peso de revestimiento seco para la segunda capa asciende a 0,80 g/m² para PPP-02 y 0,75 g/m² para PPP-01, PPP-03 y PPP-06 a PPP-08.

Tabla 3: Composición de la disolución de la segunda capa de revestimiento para PPP-01 a PPP-03 y PPP-06 a PPP-08.

INGREDIENTES	PPP-01	PPP-02	PPP-03	PPP-06	PPP-07	PPP-08
Dowanol PM (1)	40,47	30,72	40,47	40,47	40,47	40,47
Butanona	71,78	62,93	71,78	71,78	71,78	71,78
Alnovol SPN452 (40% en peso) (2)	15,92	15,92	15,92	15,92	15,92	15,92
TMCA (10 % en peso) (3)	6,01	8,22	6,01	6,01	6,01	6,01
SOO94 (4)	0,27	0,33	0,27	0,27	0,27	0,27
Cristal Violeta (1% en peso) (5)	10,73	9,67	10,73	10,73	10,73	10,73
Fluorad FC4432 (1% en peso) (6)	5,36		5,36	5,36	5,36	5,36
Tegowet 265 (1% en peso) (7)		1,36				

INGREDIENTES	PPP-01	PPP-02	PPP-03	PPP-06	PPP-07	PPP-08
Tegoglide 410 (1% en peso) (8)	1,07	4,45	1,07	1,07	1,07	1,07
(1) Véase la Tabla 1. (2) Alnovol SPN452 es una disolución de novolac, 40.5 % en peso en Dowanol PM, asequible comercialmente de CLARIANT. (3) TMCA es ácido 3,4,5-trimetoxicinámico. (4) 50094 es un colorante de cianina absorbente de IR, asequible comercialmente de FEW CHEMICALS; la estructura química de SOO94 es igual a IR-1 (5) Véase la Tabla 1. (6) FLUORAD FC4432 es una disolución de un fluoro-copolímero al 1 % en peso en Dowanol PM, asequible comercialmente de 3M. (7) TEGOWET 265 es una disolución de un copolímero de polisiloxano y poli(óxido de alquileo) 1 % en peso en Dowanol PM, asequible comercialmente de TEGO CHEMIE SERVICE GmbH (8) Véase la Tabla 1.						

Resistencia Química y sensibilidad

5 La Resistencia Química se midió sobre los precursores de planchas impresión, revestidos únicamente con la primera capa de revestimiento, puesto que la resistencia química se determina esencialmente por medio del tipo de la primera capa de revestimiento, más específicamente por medio del polímero utilizado en la primera capa de revestimiento. La diferenciación en la tasa de disolución del revestimiento entre la zona expuesta y no expuesta de manera que las zonas expuestas sean eliminadas completamente por el revelador sin afectar sustancialmente a la zona no expuesta, es decir la sensibilidad del precursor de planchas de impresión, es determinada esencialmente por medio de la segunda capa de revestimiento.

10 Para la medición de la resistencia química se seleccionaron 3 soluciones diferentes:

- 15 - Disolución de ensayo 1: EMERALD PREMIUM MXEH, asequible comercialmente de ANCHOR;
- Disolución de ensayo 2: Allied Meter-X, asequible comercialmente de ABC Chemicals;
- 20 - Disolución de ensayo 3: Prisco 2351, una concentración fuente sin fosfato, asequible comercialmente de PRISCO.

25 La resistencia química se sometió a ensayo poniendo en contacto una gotita de 40 µl de una disolución de ensayo sobre diferentes puntos de revestimiento. Al cabo de 3 minutos, la gotita se eliminó del revestimiento con una almohadilla de algodón. El ataque sobre el revestimiento debido a cada disolución de ensayo se puntuó mediante inspección visual como sigue:

- 30 - 0: sin ataque,
- 1: cambio de brillo de la superficie del revestimiento,
- 2: pequeño ataque del revestimiento (disminuye el grosor),
- 3: fuerte ataque del revestimiento,
- 4: revestimiento completamente disuelto.

A mayor puntuación, menor es la resistencia química del revestimiento. Los resultados para las soluciones de ensayo sobre cada revestimiento se resumen en la Tabla 5.

35 Los precursores de planchas de impresión PPP-01 a PPP-03 y PPP-06 a PPP-08, revestidos con la primera y segunda capas, se expusieron a Creo Trendsetter TH318 (filmadora de planchas, marca registrada de Creo, Burnaby, Canada), funcionando a densidades de energía variables.

40 después de la exposición la planchas se procesaron sumergiendo los precursores de planchas en revelador, como se define en la Tabla 4, a una temperatura de 25°C durante 30 segundos.

Tabla 4: Composición de la disolución de revelado

INGREDIENTES	Revelador (g)
Na-metasilicato (1)	100
Crafol AP261 (2)	10,82
Surfynol 104H (3)	0,67

INGREDIENTES	Revelador (g)
Synperonic T304 (4)	4,32
Agua hasta	1000
(1) Na-metasilicato es metasilicato de sodio pentahidratado, asequible comercialmente de SILMACO NV (2) Crafol AP261 es una sal sódica de alquiléter, asequible comercialmente de COGNIS (3) Surfynol 104H es un tensioactivo, asequible comercialmente de KEYSER&MACKAY (4) Synperonic T304 es un co-polímero de bloques de óxido de polietileno (=PEO) y óxido de polipropileno (=PPO) anclado a etilendiamina (=EDA) a una razón EDA/PEO/PPO de 1/15/14 y que tiene un peso molecular medio de 1600, asequible comercialmente de UNIQEMA.	

5 La exposición correcta, referida también más adelante como RE (por "Right Exposure" en sus siglas en Inglés), se define como la densidad de energía que encaja mejor con una cobertura de puntos de 50 % en la plancha cuando el precursor se expone a un damero de 1x1 y 8x8. La cobertura de puntos se determina midiendo la densidad óptica con un densitómetro GretagMacbet D19C, asequible comercialmente de Gretag-MacBet AG.

La sensibilidad se define por medio del valor de RE y el valor inferior de RE, el más alto es la sensibilidad del precursor. Los resultados se resumen en la Tabla 5.

10 Tabla 5: Resultados para la resistencia química y la sensibilidad.

Número de Ejemplo	Tipo de precursor	de Disolución ensayo 1	de Disolución ensayo 2	de Disolución ensayo 3	de RE (mJ/cm ²)
Ejemplo Comparativo 1	PPP-01	3	3	3	140
Ejemplo de la Invención 1	PPP-02	1	1	1	97
Ejemplo de la Invención 2	PPP-03	1	1	1	140
Ejemplo de la Invención 3	PPP-04	0	1	1	
Ejemplo de la Invención 4	PPP-05	1	1	1	
Ejemplo de la Invención 5	PPP-06	2	1	2	120
Ejemplo de la Invención 6	PPP-07	1	1	1	180
Ejemplo de la Invención 7	PPP-08	2	1	1	180
Ejemplo de la Invención 8	PPP-09	2	1	1	

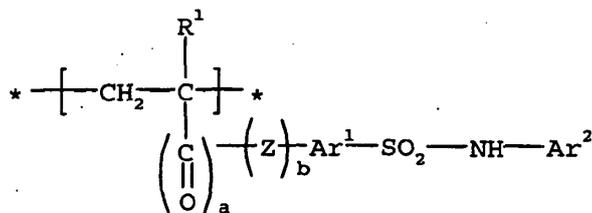
15 Los Ejemplos de la Tabla 5 demuestran que todos los precursores están caracterizados por un valor de RE que oscila entre 97 mJ/cm² y 180 mJ/cm² indicando una alta sensibilidad. Un precursor con una alta sensibilidad tiene por lo general un valor de RE inferior a 250 mJ/cm². Los Ejemplos de la Invención demuestran que los precursores que comprenden un primer polímero de acuerdo con la presente invención, dan lugar a un aumento significativo de la resistencia química del revestimiento en comparación con el Ejemplo Comparativo 1 en el que no está presente tal polímero.

REIVINDICACIONES

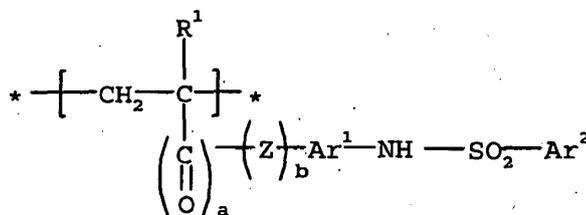
1. Un precursor de planchas de impresión litográfica que funciona como positivo sensible al calor que comprende

- 5 (1) un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está dotada de una capa hidrófila,
 (2) un revestimiento sensible al calor, que comprende un agente absorbente de IR, una resina fenólica y un polímero específico,

10 **caracterizado porque** dicho polímero específico es un polímero soluble alcalino que comprende una unidad monomérica que tiene estructura de acuerdo con la fórmula I o fórmula II



(fórmula I)



(fórmula II)

15 donde

* indica los sitios de unión de la unidad monomérica en la cadena principal polimérica,

R¹ es hidrógeno o un grupo alquilo,

Z representa oxígeno o -NR²-,

20 a y b son independientemente 0 o 1,

R² es hidrógeno o un grupo alquilo, alquénilo o alquinilo sustituido opcionalmente,

Ar¹ y Ar² son un grupo aromático con la condición de que al menos uno de Ar¹ y Ar² es un grupo heteroaromático sustituido opcionalmente.

25 2. Un precursor de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho Ar² es un grupo heteroaromático sustituido opcionalmente.

30 3. Un precursor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha unidad monomérica tiene una estructura de acuerdo con la fórmula I.

4. Un precursor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho grupo heteroaromático sustituido opcionalmente comprende al menos un átomo de nitrógeno en el anillo aromático.

35 5. Un precursor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho grupo heteroaromático sustituido opcionalmente se selecciona del grupo que consiste en furano, tiofeno, pirrol, pirazol, imidazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, tetrazol, oxazol, isoxazol, tiazol, isotiazol, tiadiazol, oxadiazol, piridina, piridazina, pirimidina, pirazina, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina o 1,2,3-triazina, benzofurano, benzotiofeno, indol, indazol, benzoxazol, quinolina, quinazolina, benzimidazol o benzotriazol sustituido opcionalmente.

40 6. Un precursor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho polímero específico comprende adicionalmente otras unidades monoméricas seleccionadas del grupo que consiste en una unidad monomérica de (met)acrilamida N-sustituida opcionalmente, una unidad monomérica de maleimida N-sustituida opcionalmente, un éster de un ácido (met)acrílico, éster de ácido polioxietilen(met)acrílico, (met)acrilato de 2-hidroxiétilo, un estireno sustituido opcionalmente, un ácido estirenosulfónico, un ácido o-, p- o m-vinilbenzoico, una vinilpiridina sustituida opcionalmente, N-vinilcaprolactama, N-vinilpirrolidona, ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, (met)acrilato de glicidilo, acetato de vinilo hidrolizado opcionalmente y ácido vinilfosfónico.

7. Un precursor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho polímero específico comprende una unidad monomérica que tiene estructura de acuerdo con la fórmula I o II, y la unidad monomérica de los monómeros N-bencil(met)acrilamida y ácido (met)acrílico.
- 5 8. Un precursor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha unidad monomérica que tiene estructura de acuerdo con la fórmula I o II está presente en dicho polímero específico en una cantidad que oscila entre 10 y 90% en moles.
- 10 9. Un método para elaborar una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de:
- (1) proporcionar un precursor de planchas de impresión litográfica sensible al calor como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
 - (2) exponer a modo de imagen dicho precursor con radiación IR o calor, y
 - (3) revelar dicho precursor expuesto a modo de imagen.
- 15 10. El uso de un polímero soluble alcalino que comprende una unidad monomérica que tiene estructura de acuerdo con la fórmula I o fórmula II como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 8, en un revestimiento sensible al calor de un precursor de planchas de impresión litográfica sensible al calor, para mejorar la resistencia química del revestimiento.
- 20