



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 743**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07107135 .1**

96 Fecha de presentación : **27.04.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1985445**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.10.2008**

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.10.2011

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

72 Inventor/es: **Loccufier, Johan;**
Moriamé, Philippe y
Lingier, Stefaan

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 366 743 T3

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

DESCRIPCIÓN

Precursor de placa de impresión litográfica

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un precursor de placa de impresión litográfica que comprende un compuesto mejorador del contraste que tiene la estructura de la fórmula I. La presente invención también se refiere a un método para preparar una placa de impresión litográfica en el que se obtiene excelentes propiedades de impresión y a través del cual se mejoran la latitud de desarrollo o la latitud de exposición.

Antecedentes de la invención

Típicamente la impresión litográfica implica el uso del denominado maestro de impresión tal como una placa de impresión que se monta sobre el cilindro de una prensa de impresión rotatoria. El maestro transporta la imagen litográfica sobre su superficie y se obtiene una impresión mediante la aplicación de tinta a dicha imagen y mediante la posterior transformación de la tinta del maestro sobre el material receptor, que es típicamente papel. En la impresión litográfica convencional, se suministran la tinta así como una disolución acuosa mojadora (también denominada líquido de humectación) a la imagen litográfica que consiste en zonas oleófilas (o hidrófobas, es decir aceptoras de tinta, que repelen el agua) y zonas hidrófilas (u oleófilas, es decir aceptoras de agua, que repelen la tinta). En la denominada impresión driográfica, la imagen litográfica consiste en zonas aceptoras de tinta y zonas abhesivas de tinta (que repelen la tinta) y durante la impresión driográfica únicamente se suministra tinta al maestro.

De manera general, los maestros de impresión se obtienen por medio de exposición de la imagen y procesamiento de un material de formación de imágenes denominado precursor de placa. Un precursor de placa típico de procesamiento positivo comprende un soporte hidrófilo y un revestimiento oleófilo que no es fácilmente soluble en un revelador alcalino acuoso en estado de no exposición y que se vuelve soluble en el revelador tras la exposición a radiación. Además de los materiales bien conocidos de formación de imágenes fotosensibles que resultan apropiados para la exposición por contacto a UV a través de una máscara de película (las denominadas placas pre-sensibilizadas), los precursores de placa de impresión termosensibles se han convertido en muy populares. Tales materiales ofrecen la ventaja de la estabilidad frente a la luz solar y se usan especialmente en el denominado método de ordenador-a-placa (CtP), en el que el precursor se expone directamente, es decir, sin el uso de una máscara de película. El material se expone al calor o a la luz infrarroja y el calor generado provoca un proceso (físico-)químico, tal como ablación, polimerización, insolubilización por medio de reticulación de un polímero o por medio de coagulación de partículas de un látex polimérico termoplástico, y solubilización mediante destrucción de las interacciones moleculares o por medio del incremento de la capacidad de penetración o el desarrollo de una capa de barrera.

Aunque algunos de estos procesos térmicos permiten la preparación de placa sin procesamiento en húmedo, las placas térmicas más populares forman una imagen mediante diferencia de solubilidad inducida por calor en un revelador alcalino entre las zonas expuestas y no expuestas del revestimiento. Típicamente, el revestimiento comprende un aglutinante oleófilo, por ejemplo una resina fenólica, cuya velocidad de disolución en revelador bien se reduce (procesado negativo) o bien se aumenta (procesado positivo) por medio de la exposición de la imagen. Durante el procesamiento, la diferencia de solubilidad se traduce en la retirada de las zonas que no contienen imagen (zonas de no impresión) del revestimiento, dejando al descubierto de este modo el soporte hidrófilo, mientras que las zonas de imagen (impresión) del revestimiento permanecen sobre el soporte.

Típicamente, para las placas térmicas de procesamiento positivo, se añade un inhibidor de disolución a la resina fenólica como aglutinante, rebajando de este modo la velocidad de disolución del revestimiento. Tras el calentamiento, la velocidad de disolución reducida del revestimiento aumenta sobre las zonas expuestas en comparación con las zonas no expuestas, dando lugar a una diferencia suficiente de solubilidad del revestimiento tras el registro de la imagen por medio de calor o de radiación IR. Se conocen muchos inhibidores de disolución diferentes y se han divulgado en la bibliografía, tales como compuestos orgánicos que tienen un grupo aromático y un sitio de enlace de hidrógeno o polímeros o tensioactivos que comprenden siloxano o unidades de fluoroalquilo.

Típicamente, los precursores de placa de impresión termosensible conocidos comprenden un soporte hidrófilo y un revestimiento que es soluble en álcalis en las zonas expuestas (material de procesamiento positivo) o en las zonas no expuestas (material de procesamiento negativo) y un compuesto de absorbe IR. Típicamente, dicho revestimiento comprende un polímero oleófilo que puede ser una resina fenólica tal como novolaca, resol o poli(resina vinilfenólica). No obstante, estas placas sufren la pérdida de resistencia frente a los productos químicos de la prensa y es preciso mejorar la longitud de recorrido de impresión de estas placas.

Por tanto, con el fin de mejorar la longitud de recorrido de impresión, la resina fenólica se modifica químicamente, por medio de la sustitución de la unidad monomérica fenólica por un grupo tal como se describe en WO 99/01975, EP 934 822, EP 1 072 432, EE.UU. 3.929.488, EP 2 102 443, EP 2 102 444, EP 2 102 445, EP 2 102 446. La resina fenólica también se puede mezclar con otros polímeros tal como poli(acetal de vinilo) ácido como se describe en WO 2004/020484 o con un copolímero que comprende grupos de sulfonamida como se describe en EE.UU. 6.143.464 o

con otros aglutinantes poliméricos como se describe en el documento WO 2001/09682, EP 933 682, WO 99/63407, WO 2002/53626, EP 1 433 594 y EP 1 439 058. No obstante, como resultado de estas modificaciones de la resina fenólica o de la adición de otros aglutinantes a la resina fenólica, normalmente la calidad de las placas de impresión se ve reducida, por ejemplo, se obtiene una menor sensibilidad de la placa sobre la latitud de exposición de la imagen o una latitud de desarrollo menor. Esto significa que se reduce la diferencia entre la velocidad de disolución de las zonas expuestas y no expuestas. Esto puede dar lugar a una retirada insuficiente del revestimiento en las zonas expuestas, es decir, una limpieza insuficiente de la placa y, como resultado de ello, puede tener lugar el coloreado de la prensa. En otra posibilidad, esta diferencia menor puede dar lugar a un menor espesor de revestimiento y en las zonas no expuestas, lo que se traduce en un menor rendimiento de impresión tal como una menor aceptación de tinta de las zonas de impresión o una menor longitud de recorrido de impresión.

De igual forma, se describen placas de impresión de procesado positivo en la técnica anterior que comprenden otros aglutinantes poliméricos, normalmente resinas solubles en álcalis, en una capa intermedia entre la capa de grabado termosensible y el soporte. En estas placas, se retira el revestimiento termosensible junto con la capa intermedia de las zonas expuestas y se pueden obtener placas de impresión con una mejor limpieza y con una resistencia química frente a los productos químicos de la prensa y longitud de recorrido de impresión mejorados. Ejemplos típicos de materiales de placa termosensibles de procesado positivo que presentan dicha estructura de dos capas se describe por ejemplo en EP 864420, EP 909657, EP-A 1011970, EP-A 1263590, EP-A 1268660, EP-A 1072432, EP-A 1120246, EP-A 1303399, EP-A 131194, EP-A 1211065, EP-A 1368413, EP-A 1241003, EP-A 1299238, EP-A 1262318, EP-A 1275498, EP-A 129117, WO 2003/74287, WO 2004/33206, EP-A 1433594 y EP-A 1439058. No obstante, estas placas de la técnica anterior sufren de rebaje, es decir, disolución parcial de la capa intermedia en las zonas no expuestas, especialmente en los bordes de las zonas de impresión debido a la pobre resistencia de la capa intermedia frente al revelador alcalino. Como resultado de este rebaje, resulta difícil formar imágenes altamente nítidas y perfiladas, en particular partes con realce, es decir resulta difícil reproducir imágenes finas que comprenden un patrón de puntos o de líneas finas.

En las placas de alta calidad, resulta ventajoso que dichos realces se puedan reproducir con una latitud de desarrollo suficiente, es decir, que las pequeñas fluctuaciones en el tiempo de desarrollo y en la temperatura y conductividad del revelador no afecten de forma considerable a la imagen formada sobre la placa, y se obtenga esta latitud de desarrollo cuando se mejore la diferencia en la velocidad de disolución. Por tanto, los inventores de la presente invención ha encontrado un nuevo compuesto que es capaz de mejorar la diferenciación litográfica entre las zonas de impresión expuestas y no expuestas y una limpieza mejorada de las zonas expuestas y una elevada resistencia a álcalis en las zonas no expuestas.

Los documentos WO 2002/53626 y WO 2002/53627 describen elementos susceptibles de formación de imágenes que comprenden un polímero supra-molecular termosensible que exhibe una solubilidad mejorada en una disolución acuosa de revelador tras calentamiento.

El documento EP 887 182 A divulga un método para preparar un placa de impresión litográfica que tiene una composición oleófila y termosensible que comprende un polímero que es soluble en un revelador acuoso, y un compuesto que reduce la solubilidad del polímero en el revelador acuoso. Este compuesto puede ser un compuesto de imidazolina, un compuesto de quinolinio, un compuesto de benzotiazolio o un compuesto de piridinio. La solubilidad de la composición en el revelador acuoso aumenta con el calentamiento y no aumenta por medio de la radiación UV incidente.

Sumario de la invención

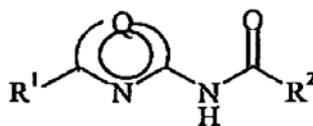
Por tanto, un aspecto de la presente invención es proporcionar un precursor termosensible de placa de impresión litográfica, a través del cual se obtiene una diferenciación litográfica mejorada entre las zonas de impresión expuestas y no expuestas y una limpieza mejorada de las zonas expuestas y una elevada resistencia a álcalis de las zonas no expuestas. Este objeto se consigue por medio del precursor que se define en la reivindicación 1, que tiene la propiedad característica de que el revestimiento comprende un compuesto mejorador del contraste que tiene la estructura de la fórmula I. Este compuesto, en lo sucesivo también denominado "mejorador de contraste" o "mejorador" o "CEC", es capaz de mejorar la resistencia del revestimiento en las zonas no expuestas frente al revelador alcalino. Este compuesto también es capaz de mejorar la termo-respuesta del revestimiento. Esta termo-respuesta significa que se mejora la diferencia en la velocidad de disolución del revestimiento en las zonas expuestas y no expuestas. Esta termo-respuesta mejorada también puede dar lugar a una mejora de la latitud de desarrollo.

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

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un precursor de placa de impresión litográfica que comprende un soporte que tiene una superficie hidrófila o que se proporciona con una capa hidrófila, y un revestimiento sobre el mismo, comprendiendo dicho revestimiento un agente de absorción IR y un compuesto mejorador de contraste y un

aglutinante, que se caracteriza por que dicho compuesto mejorador de contraste presenta la estructura de fórmula I

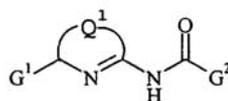


en el que

- 5 R¹ representa hidrógeno, un grupo alquilo sustituido de manera opcional, alqueniilo, alquinilo, arilo, alcarilo, aralquilo o heteroarilo, halógeno, -NR⁴R⁵, -CO-NR⁴R⁵, -SO₂NR⁴R⁵, -COR⁶, -CN, -NO₂, -COOR⁶, -OR³, SR³, -SOR³, -SO₂R⁶, -SO₃R⁶, -PO₄R⁴R⁵, -PO₃R⁴R⁵, -NR⁶-CO-NR⁴R⁵, -O-COOR⁶, -NR⁴-COOR⁵, -NR⁴-CO-R⁵ o un grupo fosforamido;
- 10 R² representa un hidrógeno, un grupo alquilo sustituido de manera opcional, alqueniilo, alquinilo, arilo, alcarilo, aralquilo o heteroarilo, halógeno, -SO₂NR⁴R⁵, -CN, -NO₂, -SOR³, -SO₂R⁶, -SO₃R⁶, -PO₄R⁴R⁵, -PO₃R⁴R⁵ o un grupo fosforamido;
- R³ representa un grupo alquilo sustituido de manera opcional, alqueniilo, alquinilo, arilo, alcarilo, aralquilo o heteroarilo;
- 15 R⁴, R⁵ y R⁶ representan de manera independiente hidrógeno o uno de los grupos que se han definido para R³, o en los que dos grupos que se escogen entre R⁴, R⁵ y R⁶ representan juntos los átomos necesarios para formar un anillo;
- Q representa uno de los siguientes grupos para formar un anillo heteroaromático de 6 miembros sustituido de manera opcional, escogiéndose entre *-C(T²)-N-N-*, *-N-N-C(T²)-*, *-N-C(T²)-C(T³)-*, *-C(T²)-N-C(T³)-*, *-C(T²)-C(T³)-C(T⁴)-*, *-C(T²)-C(T¹)-N-*, *-N-C(T¹)-N-*, o *-N-N-N-*, o
- 20 Q representa uno de los grupos siguientes para formar un anillo heteroaromático de 5 miembros sustituido de manera opcional, escogiéndose dichos grupos entre *-C(T¹)-N(T²)-*, *-C(T²)-S-*, *-C(T²)-O-*, *-N-N(T²)-*, *-N-S-*, *-N-O-*, *-N(T²)-C(T³)-*, *-S-N-*, o *-O-N-*, en las que
- * indica el sitio de enlace al átomo de carbono entre los dos átomos de nitrógeno y ** indica el sitio de enlace al átomo de carbono sustituido por R¹;
- 25 el símbolo "O" en el medio del anillo que comprende Q representa los electrones-pi necesarios para el anillo aromático;
- T¹ representa uno de los grupos que se han definido para R¹;
- T², T³ y T⁴ representan de forma independiente uno de los grupos que se han definido para R²; o
- 30 en el que uno de los grupos T¹, T², T³ o T⁴ junto con uno de los grupos R¹ comprende los átomos necesarios para formar un anillo; o
- en el que uno de los grupos de T¹, T², T³ o T⁴ junto con uno de los grupos de R² comprende los átomos necesarios para formar un anillo; o
- 35 en el que dos grupos, que se escogen entre T, T, T o T⁴ comprenden los átomos necesarios para formar un anillo.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho compuesto mejorador del contraste presenta la estructura de la fórmula II

(Fórmula II)



- 40 en la que
- G¹ representa uno de los grupos como se ha definido en la fórmula I para R¹;
- G² representa uno de los grupos como se ha definido en la fórmula I para R²;
- 45 Q¹ representa uno de los siguientes grupos para formar un anillo heteroaromático de 6 miembros sustituido de manera opcional, escogiéndose dichos grupos entre *-C(T²)-N=N-*, *-N-N=C(T²)-*, *-N-C(T²)=C(T³)-*, *-C(T²)-N=C(T³)-*, *-C(T²)-C(T³)=C(T⁴)-*, *-C(T²)-C(T¹)=N-*, *-N-C(T¹)=N-*, o *-N-N=N-*, o
- Q¹ representa uno de los grupos siguientes para formar un anillo heteroaromático de 5 miembros sustituido de manera opcional, escogiéndose dichos grupos entre *-C(T¹)-N(T²)-*, *-C(T²)-S-*, *-C(T²)-O-*, *-N-N(T²)-*, *-N-O-*, en las que
- * indica el sitio de enlace al átomo de carbono entre los dos átomos de nitrógeno y ** indica el sitio de enlace al átomo de carbono sustituido por R¹; y
- 50 T¹, T², T³ y T representan de forma independiente uno de los grupos que se han definido en la fórmula I para T¹, T², T³ y T⁴, respectivamente; o

en el que uno de los grupos T^1 , T^2 , T^3 o T^4 junto con uno de los grupos G^1 comprende los átomos necesarios para formar un anillo; o

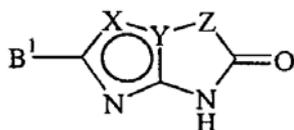
en el que uno de los grupos de T^1 , T^2 , T^3 o T^4 junto con uno de los grupos de G^2 comprende los átomos necesarios para formar un anillo; o

5 en el que dos grupos, que se escoge entre T , T^3 o T^4 comprenden los átomos necesarios para formar un anillo.

En otra realización preferida, el grupo heteroaromático de 5 o 6 miembros formado por Q en la fórmula I o por Q^1 en la fórmula II, es un grupo heterocíclico que procede de piridina, quinolina, isoquinolina, pirimidina, pirazina, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina, imidazol, bencimidazol, 1,2,4-triazol, tiazol, benzotiazol, oxazol o benxoxazol,

10 en el que un átomo de N del anillo aromático comprende dos átomos de C vecinos, estando uno de estos átomos de C sustituido por el grupo $-NH-CO-R^2$ como se ha definido en la fórmula I o el grupo $-NH-CO-G^2$ como se ha definido en la fórmula II y estando el otro átomo de C sustituido por R^1 como se ha definido en la fórmula I o por G^1 como se ha definido en la fórmula II.

15 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho compuesto mejorador del contraste presenta la estructura de la fórmula III



20 en la que

Y representa un átomo de nitrógeno o un átomo de carbono;

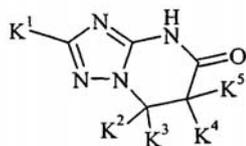
X representa los átomos necesarios para formar un anillo heteroaromático de cinco o seis miembros sustituido de manera opcional;

25 Z representa los átomos necesarios para formar un anillo de cinco a ocho miembros sustituido de manera opcional, preferentemente un anillo de 5 o 6 miembros, más preferentemente un anillo de 6 miembros;

B^1 representa uno de los grupos como se define en la fórmula I para R^1 ; y el símbolo "O" en el medio del anillo que comprende X e Y representa el número de electrones- π necesario para el anillo aromático.

30 De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, dicho compuesto mejorador del contraste presenta la estructura de la fórmula IV

(Fórmula IV)

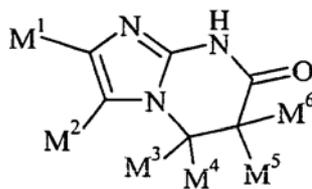


en la que

35 K^1 representa uno de los grupos que se definen en la fórmula I para R^1 ; y K^2 a K representa de forma independiente hidrógeno, $-NR^4R^5$, $-CO-NR^4R^5$, $-COR^6$, $-COOR^6$, $-OR^3$, $-NR^6-CO-NR^4R^5$, NR^4COOR^5 , $-NR^4-CO-R^5$ en las que R^3 , R^4 , R^5 y R^6 representan los grupos que se definen en la fórmula I para R^3 , R^4 , R^5 y R^6 ; o

en la que dos grupos, escogidos entre K^2 , K^3 , K^4 y K^5 , representan juntos los átomos necesarios para formar un anillo.

40 De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, dicho compuesto mejorador del contraste presenta la estructura de la fórmula V



(Fórmula V)

en la que

M^1 representa uno de los grupos que se han definido en la fórmula I para R^1 ; y M^2 a M^6 representa de manera independiente hidrógeno, $-NR^4R^5$, $-CO-NR^4R^5$, $-COR^6$, $-COOR^6$, $-OR^3$, $-NR^6-CO-NR^4R^5$, NR^4-COOR^5 , $-NR^4-CO-R^5$ en las que R^3 , R^4 , R^5 y R^6 representan los grupos que se definen en la fórmula I para R^3 , R^4 , R^5 y R^6 ; o

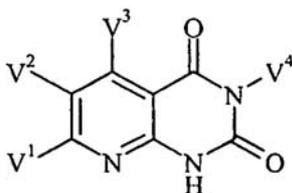
5 en la que M^1 y M^2 representan juntos los átomos necesarios para formar un anillo; o

en la que dos grupos, escogidos de M^2 a M^6 , representan juntos los átomos necesarios para formar un anillo.

De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, dicho compuesto mejorador del contraste presenta la estructura de la fórmula VI

10

(Fórmula VI)



en la que

V^1 representa uno de los grupos que se han definido en la fórmula I para R^1 ; y V^2 y V^3 representan de manera independiente hidrógeno, $-NR^4R^5$, $-CO-NR^4R^5$, $-COR^6$, $-COOR^6$, $-OR^3$, $-NR^6-CO-NR^4R^5$, $-NR^4-COOR^5$, $-NR^4-CO-R^5$ en las que R^3 , R^4 , R^5 y R^6 representan los grupos que se definen en la fórmula I para R^3 , R^4 , R^5 y R^6 ; y

15

V^4 representa un hidrógeno o uno de los grupos que se ha definido en la fórmula I para R^3 ; o

en la que dos grupos, escogidos entre V^1 a V^3 , representan juntos los átomos necesarios para formar un anillo.

20

Estos compuestos mejoradores del contraste que presentan la estructura de al menos un de las fórmulas I a VI como se han definido anteriormente, también se denominan en lo sucesivo "mejorador de contraste" o "mejorador" o "CEC", y los compuestos mejoradores de contraste de la presente invención también incluyen las forma tautómeras de cada uno de estos compuestos.

25

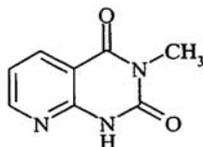
Los compuestos, en los que los grupos R^1 de la fórmula I, G^1 de la fórmula II, B^1 de la fórmula III, K^1 de la fórmula IV, M^1 de la fórmula V y V^1 de la fórmula VI están representados por $-OH$ o $=O$, no pertenecen a la presente invención. Estos compuestos no exhiben el efecto deseado en la presente invención como se muestra en el ejemplo comparativo 8. Tales compuestos divulgados en los documentos WO 2002/53626 y WO 2002/53627 y estos compuestos, divulgados en los documentos WO 2002/53626 y WO 2002/53627, quedan desmentidos en la presente

30

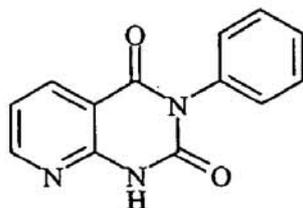
Ejemplos específicos de dichos compuestos mejoradores del contraste de acuerdo con la presente invención se aportan a continuación, sin que ello suponga limitación alguna a los mismos.

35

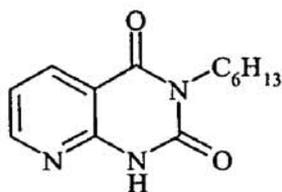
CEC-01:



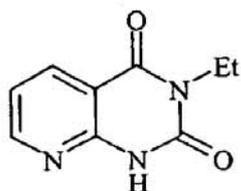
CEC-02 :



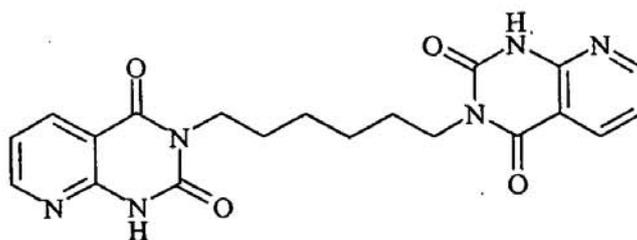
CEC-03 :



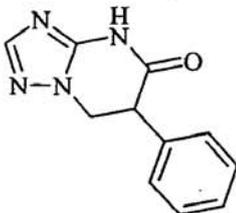
CEC-04 :



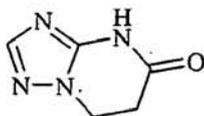
CEC-05 :



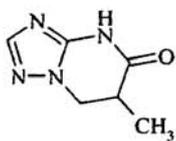
CEC-06 :



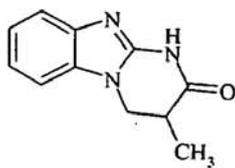
CEC-07 :



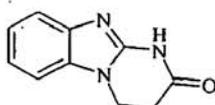
CEC-08 :



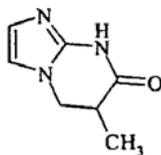
CEC-09 :



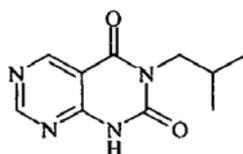
CEC-10 :



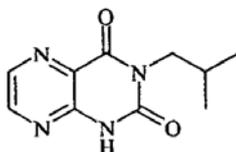
CEC-11:



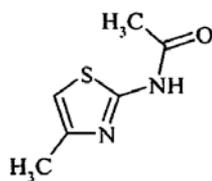
CEC-12:



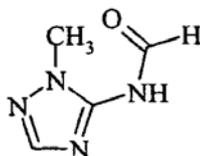
CEC-13:



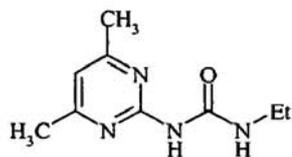
CEC-14:



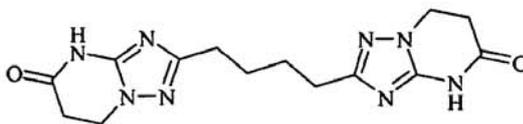
CEC-15:



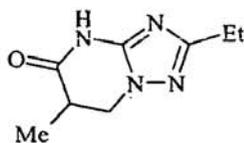
CEC-16:



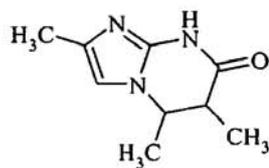
CEC-17:



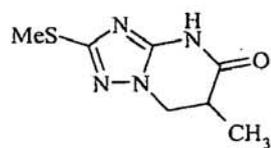
CEC-18:



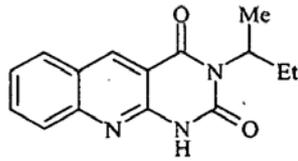
CEC-19:



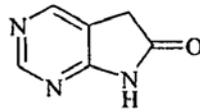
CEC-20:



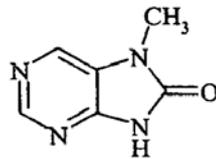
CEC-21 :



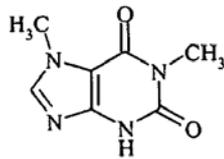
CEC-22 :



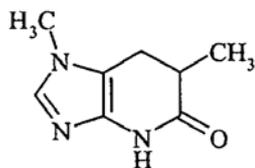
CEC-23 :



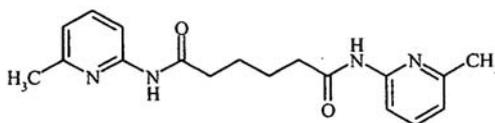
CEC-24 :



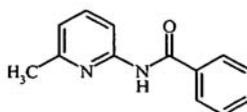
CEC-25 :



CEC-26:



CEC-27:



Enlace al polímero

- 5 En otra realización preferida, dicho compuesto mejorador de contraste que tiene la estructura de la fórmula I como se ha definido anteriormente se encuentra enlazado al polímero por medio de unión química formada entre al menos un átomo del grupo, escogido entre R¹, R y T a T⁴ y al menos un átomo de dicho polímero, preferentemente dicho CEC se encuentra unido químicamente a una cadena lateral de dicho polímero, de manera opcional por un grupo de enlace L entre dicha cadena lateral y dicho CEC.
- 10 En otra realización preferida, dicho CEC que tiene la estructura de la fórmula II como se ha definido anteriormente se encuentra unido a un polímero por medio de unión química formada entre al menos un átomo de un grupo, escogido entre G¹, G² y T¹ a T⁴, y al menos un átomo de dicho polímero, preferentemente dicho CEC se encuentra unido químicamente a dicha cadena lateral de dicho polímero, de manera opcional por medio de un grupo de enlace L entre dicha cadena lateral y dicho CEC.
- 15 En otra realización preferida, dicho CEC que tiene la estructura de la fórmula II como se ha definido anteriormente se encuentra unido a un polímero por medio de unión química formada entre al menos un átomo de un grupo, escogido entre B¹, X o Z y al menos un átomo de dicho polímero, preferentemente dicho CEC se encuentra unido químicamente a la cadena lateral de dicho polímero, de manera opcional por medio de un grupo de enlace L entre dicha cadena lateral y dicho CEC.
- 20 En otra realización preferida, dicho CEC que tiene la estructura de la fórmula IV como se ha definido anteriormente se encuentra unido a un polímero por medio de unión química formada entre al menos un átomo de un grupo, escogido de K¹ a K⁵ y al menos un átomo de dicho polímero, preferentemente dicho CEC se encuentra unido químicamente a la cadena lateral de dicho polímero, de manera opcional por medio de un grupo de enlace L entre dicha cadena lateral y dicho CEC.
- 25 En otra realización preferida, dicho CEC que tiene la estructura de la fórmula V como se ha definido anteriormente se encuentra unido a un polímero por medio de unión química formada entre al menos un átomo de un grupo, escogido entre M¹ a M⁶ y al menos un átomo de dicho polímero, preferentemente dicho CEC se encuentra unido químicamente a la cadena lateral de dicho polímero, de manera opcional por medio de un grupo de enlace L entre dicha cadena lateral y dicho CEC.
- 30 En otra realización preferida, dicho CEC que tiene la estructura de la fórmula VI como se ha definido anteriormente se encuentra unido a un polímero por medio de unión química formada entre al menos un átomo de un grupo, escogido de V¹ a V⁴ y al menos un átomo de dicho polímero, preferentemente dicho CEC se encuentra unido químicamente a la cadena lateral de dicho polímero, de manera opcional por medio de un grupo de enlace L entre dicha cadena lateral y dicho CEC.
- 35 El grupo de enlace L puede ser un grupo bivalente, trivalente o tetravalente, siendo preferentemente el grupo de enlace un grupo bivalente. El grupo de enlace L se puede escoger entre grupo alquileo opcionalmente sustituido tal como un grupo -CR^aR^b-, por ejemplo metileno, grupo -(CR^aR^b)₂-, por ejemplo etileno, un grupo -(CR^aR^b)₃-, por ejemplo propileno o un grupo -(CR^aR^b)₄-, por ejemplo butileno; un grupo arileno opcionalmente sustituido tal como un grupo fenileno; por ejemplo -C₆H₄-, o un grupo naftaleno, por ejemplo C₁₀H₆-; un compuesto aromático heterocíclico opcionalmente sustituido; -O-; -S-; -SO-; SO₂-; -C(=O)-; -C(=O)-O-; -NR^c-; -C(=O)-NR^c-; -SO₂-NR^c-; o una combinación de al menos dos de ellos, en los que cada R^a, R^b y R^c de manera independiente representan hidrógeno, un alquilo opcionalmente sustituido o un grupo arilo.
- 45

Dicho polímero que comprende el compuesto mejorador de contraste de la presente invención, químicamente unido al polímero, en lo sucesivo también denominado "polímero CEC" o "aglutinante-CEC", se puede obtener por varias rutas.

5 En un método, se puede formar el polímero por medio de reacción de un polímero que tiene un grupo reactivo y un CEC que tiene otro grupo reactivo, presente en al menos uno de los grupos sustituyentes de las estructuras como se ha definido anteriormente, de manera que estos grupos reactivos son capaces de reaccionar uno con el otro para formar la unión química, por ejemplo, un primer tipo de grupo reactivo que puede reaccionar con un segundo tipo de grupo reactivo. El primer tipo de grupo reactivo se puede escoger entre un grupo hidroxilo, un grupo de ácido carboxílico, un grupo de anhídrido de ácido carboxílico, un grupo de cloruro de ácido carboxílico o un grupo epoxi. El segundo tipo de grupo reactivo que se puede hacer reaccionar con al menos uno del primer tipo de grupos reactivos, se puede escoger entre un grupo hidroxilo, un grupo de ácido carboxílico, un grupo de anhídrido de ácido carboxílico, un grupo de cloruro de ácido carboxílico, un grupo epoxi, un grupo amino o un grupo isocianato.

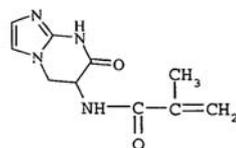
15 En otro método preferido, el polímero se puede formar mediante polimerización de un monómero que tiene dicho compuesto mejorador de contraste unido químicamente a la cadena lateral del monómero, denominándose en lo sucesivo dicho monómero como "monómero mejorador de contraste" o "CEC-monómero". El CEC puede estar unido químicamente a una unidad monomérica por medio de una reacción análoga de un monómero que presenta un grupo reactivo y un grupo mejorador de contraste que tiene otro grupo reactivo capaz de reaccionar con el otro grupo reactivo. Ejemplos de tales monómeros que comprenden un grupo reactivo son (met)acrilato de hidroxil alquilo tal como (met)acrilato de hidroxil etilo o (met)acrilato de hidroxil propilo, ácido (met)acrílico, anhídrido de ácido (met)acrílico, cloruro de ácido (met)acrílico, (met)acrilato de isocianato alquilo tal como (met)acrilato de isocianato etilo, (met)acrilato de glucidilo o (met)acrilato de amino alquilo tal como (met)acrilato de amino etilo.

20 Los polímeros obtenidos pueden comprender estos CEC-monómeros en combinación con otros co-monómeros por medio de una reacción de polimerización por adición, por ejemplo una reacción de adición de radical de diferentes compuestos insaturados alfa-beta-etilénicamente, o mediante una reacción de policondensación, por ejemplo formación de uniones éster, uniones de uretano o uniones de fenoformaldehído.

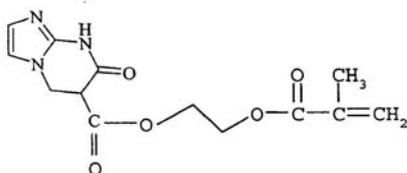
30 Ejemplos de dichos compuestos insaturados alfa-beta-etilénicamente como co-monómero par el CEC-monómero son ácido (met)acrílico o sus sales; éster o amida de ácido (met)acrílico tal como un grupo alquilo sustituido de manera opcional, arilo, alcarilo, aralquilo o heteroarilo, por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de sulfoetilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de N-metilo, (met)acrilato de N-etilo, (met)acrilato de N,N-dimetilo, (met)acrilato de N,N-dietilo, N-metilol acrilamida; (met)acrilonitrilo; acetato de vinilo y sus derivados (opcionalmente modificación del grupo acetato de vinilo tras la polimerización tal como hidrolización hasta alcohol vinílico o acetilación hasta vinilacetato o vinilbutiraldehído; estireno y derivados de estireno tales como alfa-metilestireno, 4-butil estireno, ácido estiren sulfónico; cloruro de vinilo; cloruro de vinilideno; éteres de vinilo tal como éter de metilo y vinilo, éter de etilo y vinilo, éter de propilo y vinilo, éter de butilo y vinilo, dienos tales como butadieno, isopreno; y ácido itacónico.

Ejemplos de CEC-monómeros, en adelante denominados "CEC-mon" son

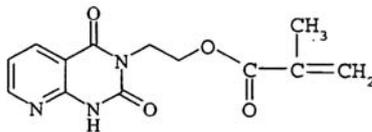
CEC-mon-01:



CEC-mon-02:



CEC-mon-03 :



5 El CEC-mon-01, CEC-mon-02 y CEC-mon-03 resultan específicamente apropiados para co-polimerizar con otros co-monómeros con el fin de formar un CEC-polímero que se puede usar en la presente invención.

10 El polímero puede ser lineal o ramificado y puede contener los co-monómeros distribuidos de manera aleatoria. El polímero puede ser un co-polímero de bloques o injertado que contiene segmentos de cadena de un monómero específico, por ejemplo segmentos de cadena de un CEC-monómero. Estos polímeros pueden contener un CEC-monómero en una cantidad de preferentemente al menos 1 % molar, más preferentemente al menos 5 % molar, y del modo más preferido al menos 10 % molar, y el límite superior de la cantidad incorporada en estos polímeros es de preferentemente 100 % molar, más preferentemente como máximo 95 % molar, y del modo más preferido como máximo 80 % molar.

15 Los CEC-monómeros como se han definido anteriormente también se pueden usar en una composición fotopolimerizable de la capa de grabación de la imagen de un precursor de placa de impresión litográfica.

Estos CEC-monómero también se pueden usar en tintas curables por UV que se pueden usar en chorros de tintas.

20 Estos CEC-monómeros también se pueden usar como los monómeros empleados en una composición fotopolimerizable que se puede emplear para otras aplicaciones en las que la composición se somete a reticulación mediante irradiación, por ejemplo irradiación UV o curado por haz de electrones.

25 Soporte

El soporte del precursor de placa de impresión litográfica presenta una superficie hidrófila o se proporciona con una capa hidrófila. El soporte puede ser un material de tipo lámina tal como una placa o puede ser un elemento cilíndrico tal como una manga que se desliza alrededor de un cilindro de impresión de una prensa de impresión. Un soporte preferido es un soporte metálico tal como de aluminio o de acero inoxidable. El metal también se puede laminar en una capa plástica, por ejemplo un película de poliéster.

35 Un soporte litográfico particularmente preferido es un soporte de aluminio anodizado y granulado electroquímicamente. El granulado y anodizado de aluminio resulta bien conocido 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 se puede someter a silicado tratando su superficie con una disolución de silicato de sodio a temperatura elevada, por ejemplo, 95 °C. De manera alternativa, se puede aplicar un tratamiento con fosfato que implica tratar la superficie de óxido de aluminio con una disolución de fosfato que además puede contener un fluoruro inorgánico. Además, la superficie de óxido de aluminio se puede lavar con ácido cítrico o una disolución de citrato. Este tratamiento se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o se puede llevar a cabo a una temperatura ligeramente elevada de aproximadamente 30 a 50 °C. Otro tratamiento interesante implica enjuagar la superficie de óxido de aluminio con una disolución de bicarbonato. Además, la superficie de óxido de aluminio se puede tratar con poli(ácido vinilfosfónico), poli(ácido metilfosfónico), ácido fosfórico, ésteres de poli(alcohol vinílico), poli(ácido sulfónico), poli(ácido bencenosulfónico), ésteres de ácido sulfúrico o poli(alcohol vinílico) y acetales de poli(alcoholes vinílicos) formados mediante la reacción con un aldehído alifático sulfonado. Resulta evidente que uno o más de estos tratamientos se pueden llevar a cabo solos o en combinación. Descripciones más detalladas de estos tratamientos se proporcionan en los documentos GB-A 1 084 070, DE-A 4 423 140, DE-A 4 417 907, EP-A 659 909, EP-A 537 633, DE-A 4 001 466, EP-A 292 801, EP-A 291 760 y EE.UU. 4.458.005.

50 Revestimiento

El revestimiento termosensible que se proporciona sobre el soporte comprende un agente de absorción infrarroja y un CEC como se ha definido anteriormente. El revestimiento además comprende un aglutinante. El revestimiento puede ser de procesado positivo o de procesado negativo.

55 Se prefiere un revestimiento termosensible de procesado positivo. El revestimiento de un revestimiento termosensible de procesado positivo no se disuelve en una disolución alcalina en desarrollo en las zonas no expuestas y se convierte en soluble en las zonas expuestas durante el tiempo de desarrollo de la placa. El revestimiento puede estar formado por una capa. En otra realización, el revestimiento puede comprender varias

capas. En una realización más preferida, el revestimiento comprende dos capas, cada una de las cuales presenta una composición diferente.

5 En una primera realización preferida de la presente invención, dicho revestimiento comprende un aglutinante que es una resina fenólica. Dicha resina fenólica es una resina oleófila soluble alcalina cuya solubilidad en la disolución alcalina en desarrollo se reduce en el revestimiento y cuya solubilidad en la disolución alcalina en desarrollo aumenta tras calentamiento o radiación IR. Preferentemente, el revestimiento además comprende un inhibidor de disolución por medio del cual se reduce la velocidad de disolución en la disolución alcalina en desarrollo. Debido a este diferencial de solubilidad, la velocidad de disolución de las zonas expuestas es suficientemente más elevada
10 que la de las zonas no expuestas.

Preferentemente, la resina fenólica es una resina de novolaca, un resol o una poli(resina vinilfenólica); la novolaca es más preferida. Ejemplos típicos de dichos polímeros se describen en DE-A-4007428, DE-A 4027301 y DE-A-4445820. Otros polímeros preferidos son resinas fenólicas en las que el grupo fenilo o el grupo hidroxilo de la unidad monomérica fenólica se encuentran modificados químicamente con un sustituyente orgánico como se describe en
15 EP 894 622, EP 901 902, EP 933 682, WO 99/63407, EP 934 822, EP 1 072 432, EE.UU. 5.641.608, EP 982 123, WO 99/01795, WO 04/035310, WO 04/035686, WO 04/035645, WO 04/035687 o EP 1 506 858.

La resina de novolaca o resina de resol se puede preparar mediante policondensación de al menos un miembro que se escoge entre hidrocarburos aromáticos tal 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, escogiéndose al menos un aldehído o cetona entre aldehídos tales como formaldehído, glicoxal, acetoaldehído, propionaldehído, benzaldehído y furfural y cetonas tales como acetona, etil metil cetona e isobutil metil cetona, en presencia de un catalizador ácido. En lugar de formaldehído y acetaldehído, se pueden usar paraformaldehído y paraldehído, respectivamente. En una realización preferida de la presente invención, la resina de novolaca es un polímero de condensación de p-cresol/formaldehído.
20

El peso molecular medio, medido por cromatografía de permeabilidad de gel que usa calibración universal y estándares de poliestireno, de la resina de novolaca es preferentemente de 500 a 150.000 g/mol, más preferentemente de 1.500 a 50.000 g/mol.
25

La resina de poli(vinilfenol) también puede ser un polímero de uno o más monómeros que contienen hidroxifenilo tal como hidroxiestirenos o (met)acrilato de hidroxifenilo. Ejemplos de dichos hidroxiestirenos son o-hidroxiestireno, m-hidroxiestireno, p-hidroxiestireno, 2-(o-hidroxifenil)propileno, 2-(m-hidroxifenil)propileno y 2-(p-hidroxifenil)propileno. Dicho hidroxiestireno puede presentar un sustituyente tal como cloro, bromo, yodo, flúor o un grupo alquilo C₁₋₄, sobre su anillo aromático. Un ejemplo de dicho (met)acrilato de hidroxifenilo es metacrilato de 2-hidroxifenilo.
30

Normalmente, la resina de poli(vinilfenol) se puede preparar mediante polimerización de uno o más monómeros que contienen hidroxifenilo en presencia de un iniciador de radical o un iniciador de polimerización catiónico. La resina de poli(vinilfenol) también se puede preparar mediante copolimerización de 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 y monómeros de dieno.
35

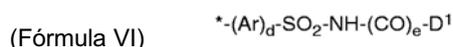
El peso molecular medio, medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando calibración universal y estándares de poliestireno, de la resina de poli(vinilfenol) es preferentemente de 1.000 a 200.000 g/mol, más preferentemente de 1500 a 50.000 g/mol.
40

Ejemplos de resinas de fenol son:

- | | |
|----------------------|--|
| POL-01 | ALVONOL [™] SPN452 es una disolución de resina de novolaca, 40 % en peso de Dowanol [™] PM, obtenida a partir de CLARIANT GmbH |
| Dowanol [™] | PM consiste en 1-metoxi-propanol (> 99,5 %) y 2- metoxi-propanol (< 0,5 %) |
| POL-02 | ALVONOL [™] SPN 400 es una disolución de resina de novolaca, 44 % en peso de Dowanol [™] PMA, obtenida a partir de CLARIANT GmbH |
| Dowanol [™] | PMA consiste en etilacetato de 2-metoxi-1-metil |
| POL-03 | ALVONOL [™] HPN100 es una resina de novolaca obtenida de CLARIANT GmbH |
| POL-04 | DURITE [™] PD443 es una resina de novolaca obtenida de BORDEN CHEM. INC. |
| POL-05 | DURITE [™] SD423A es una resina de novolaca obtenida de BORDEN CHEM. INC. |
| POL-06 | DURITE [™] SD126A es una resina de novolaca obtenida de BORDEN CHEM. INC. |
| POL-07 | BAKELITE [™] 6866LB02 es una resina de novolaca obtenida en BAKELITE AG. |
| POL-08 | BAKELITE [™] 6866LB02 es una resina de novolaca obtenida en BAKELITE AG. |
| POL-09 | KR 400/8 es una resina de novolaca obtenida de KOYO CHEMICALS INC. |
| POL-10 | HRJ 1085 es una resina de novolaca obtenida de SCHNECTADY INTERNATIONAL INC. |
| POL-11 | HRJ 2606 es una resina de novolaca obtenida de SCHNECTADY INTERNATIONAL INC. |
| POL-12 | LYNCURTM CMM es un copolímero de 4-hidroxio-estireno y metacrilato de metilo obtenido en SIBER HEGNER |

En otra realización preferida de la presente invención, dicho aglutinante del revestimiento es insoluble en agua y soluble en una disolución alcalina, tal como un polímero orgánico que presente grupos ácidos con un PKa menor que 13 para garantizar que la capa es soluble o al menos susceptible de hinchamiento en reveladores alcalinos acuosos. De manera ventajosa, el aglutinante es un polímero o policondensado, por ejemplo un poliésteres, una resina de poliamida, una resina epoxi, una resina de acetal, una resina acrílica, una resina metacrílica, una resina basada en estireno, una resina de poliuretano o poliurea. El polímero puede presentar uno o más grupos funcionales que se escogen entre un grupo sulfonamida, un grupo imida activo, un grupo carboxilo, un grupo sulfónico o un grupo fosfórico.

En una realización más preferida de la presente invención, dicho aglutinante del revestimiento es un polímero que comprende al menos un grupo sulfonamida. Preferentemente, este grupo sulfonamida se encuentra presente en la cadena lateral de la unidad monomérica y presenta preferentemente la estructura de la fórmula VI



en la que indica el sitio de unión del grupo sulfonamida en la cadena lateral de la unidad monomérica del polímero; Ar representa un grupo aromático

d es 0 ó 1;

e es 0 ó 1;

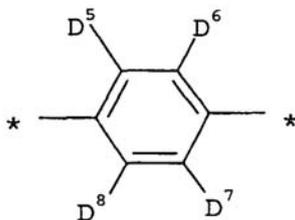
D¹ representa un hidrógeno, de manera opcional un grupo hidrocarburo sustituido tal como un grupo alquilo sustituido de manera opcional, alquenilo, alquinilo, arilo, alcarilo, aralquilo o heteroarilo, -OD² o -ND³D⁴;

D² representa un grupo hidrocarburo sustituido de manera opcional tal como un grupo alquilo sustituido de manera opcional, alquenilo, alquinilo, arilo, alcarilo, aralquilo o heteroarilo; y

D³ y D⁴ representa de manera independiente un hidrógeno o un grupo hidrocarburo sustituido de manera opcional tal como un grupo alquilo sustituido, alquenilo, alquinilo, arilo, alcarilo, aralquilo o heteroarilo, o en el que D³ y D⁴ juntos representan los átomos necesarios para formar un anillo.

El grupo Ar de fórmula VII es preferentemente un grupo fenileno sustituido de manera opcional, más preferentemente la estructura de la fórmula VIII

(Fórmula VIII)



en la que

* indica los sitios de unión del grupo fenileno divalente en la estructura de la fórmula VII;

D a D representa hidrógeno, halógeno, -NR⁴R⁵, -CO-NR⁴R⁵, -SO₂NR⁴R⁵, -COR⁶, -CN, -NO₂, -COOR⁶, -OR³, SR³, -SOR³, -SO₂R⁶, -SO₃R⁶, -PO₄R⁴R⁵, -PO₃R⁴R⁵, -NR⁶-CO-NR⁴R⁵, -O-COOR⁶, -NR⁴-COOR⁵, -NR⁴-CO-R⁵, un grupo fosforamido o un grupo hidrocarburo sustituido de manera opcional tal como un alquilo sustituido de manera opcional, alquenilo, alquinilo, arilo, alcarilo, aralquilo o grupo heteroarilo, o en el que D⁵ y D⁶ juntos representan los átomos necesarios para formar un anillo, o en el que D⁷ y D⁸ juntos representan los átomos necesarios para formar un anillo, y

en el que R³ representa un grupo alquilo sustituido de manera opcional, alquenilo, alquinilo, arilo, alcarilo, aralquilo o heteroarilo, y

en el que R⁴, R⁵ y R⁶ representan de forma independiente un hidrógeno o uno de los grupos como se define para R³, o en el que dos grupos escogidos entre R⁴, R⁵ y R⁶ juntos representan los átomos necesarios para formar un anillo.

Preferentemente, el índice d de la fórmula VII es 1.

Preferentemente, el índice e de la fórmula VII es 0.

En otra realización preferida, el índice e de la fórmula VII es 0 y el grupo D¹ de la fórmula VII es un átomo de hidrógeno.

En una realización más preferida, el índice d de la fórmula VII es 1, el índice e de la fórmula VII es 0 y el grupo D¹

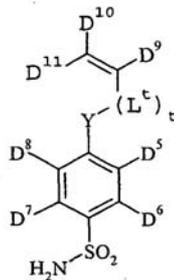
de la fórmula VII es un átomo de hidrógeno.

El polímero que comprende el grupo sulfonamida se denomina en lo sucesivo "aglutinante de sulfonamida" ó "polímero de sulfonamida" o "polímero-SA" o "aglutinante-SA". Este polímero de sulfonamida se puede obtener por medio de varias rutas, por ejemplo, mediante injerto del grupo de fórmula VII en el polímero.

En un método más preferido, este polímero de sulfonamida se puede formar por medio de polimerización de un monómero que tiene dicho grupo sulfonamida que presenta la estructura de la fórmula VII, denominándose en adelante este monómero como "monómero de sulfonamida" o "monómero-SA". En este monómero-SA, el grupo sulfonamida como se ha definido anteriormente se une químicamente en la cadena lateral del monómero.

En una realización preferida de la presente invención, dicho monómero-SA presenta la estructura de la fórmula IX

(Fórmula IX)



en la que

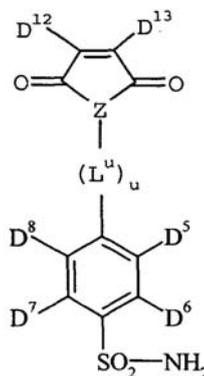
D⁹, D¹⁰ y D¹¹ representan de manera independiente un hidrógeno o un grupo alquilo tal como metilo, etilo o propilo; preferentemente D⁹ es hidrógeno o metilo; preferentemente D¹⁰ y D¹¹ son un hidrógeno;

L^t representa un grupo de enlace divalente; preferentemente L^t es -CO-, -O-, -NH-, alquileo tal como grupo metileno, etileno, propileno o butileno; más preferentemente L^t es -CO-; t es 0 ó 1; preferentemente t es 1;

Y representa un grupo de enlace divalente; preferentemente Y es un grupo alquileo tal como un grupo metileno, etileno, propileno o butileno, -O-, -NH-, o una combinación de ellos; más preferentemente Y es -NH-; y D⁵ a D⁸ representa al menos uno de los mismos grupos que se han definido anteriormente en la fórmula VIII.

En otra realización preferida de la presente invención, dicho SA-monómero presenta la estructura de la fórmula X

(Fórmula X)



en la que

D¹² y D¹³ representa de manera independiente un hidrógeno o un grupo alquilo tal como un grupo metilo, etilo o propilo; preferentemente D¹² y D¹³ son un hidrógeno;

Z representa un grupo de enlace trivalente, preferentemente Z es N o un grupo CR^z en el que R^z es hidrógeno o un grupo alquilo sustituido de manera opcional, alquileo o arilo, preferentemente Z es N;

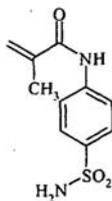
L^u representa un grupo de enlace divalente, preferentemente un grupo alquileo tal como un grupo metileno, etileno, propileno o butileno, -O-, -NH- o una combinación de ellos;

u es 0 ó 1; y

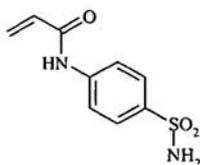
D⁵ a D⁸ representa al menos uno de los mismos grupos que se han definido anteriormente en la fórmula VIII.

Ejemplos de SA-monómeros son

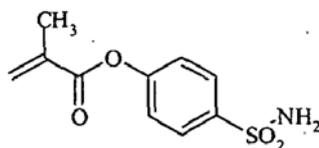
SA-MON-01 :



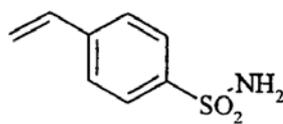
SA-MON-02 :



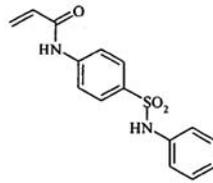
SA-MON-03 :



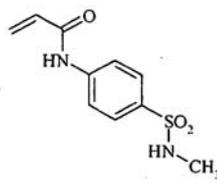
SA-MON-04 :



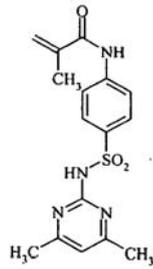
SA-MON-05 :



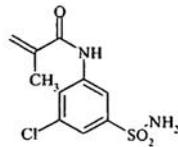
SA-MON-06 :



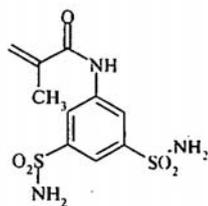
SA-MON-07 :



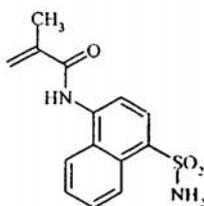
SA-MON-08 :



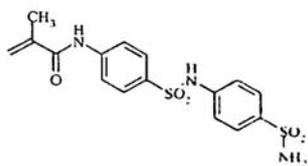
SA-MON-09:



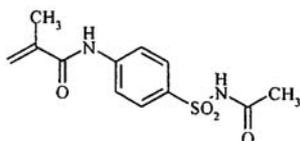
SA-MON-10:



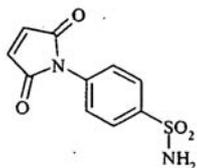
SA-MON-11:



SA-MON-12:



SA-MON-13:

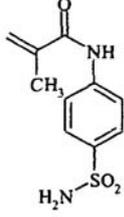
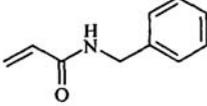
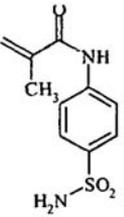
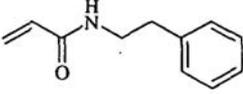
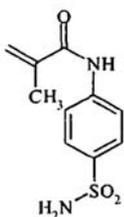
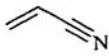
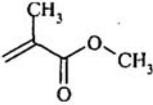
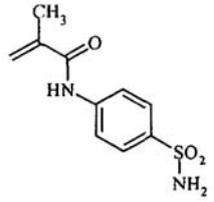
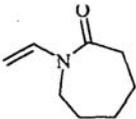
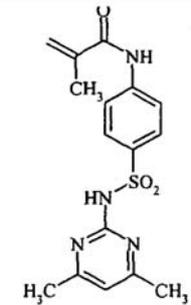
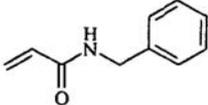
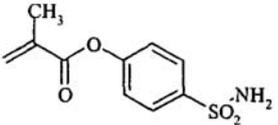
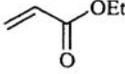
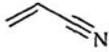


El polímero se sulfonamida puede comprender uno o más de otras unidades monoméricas, preferentemente escogidas entre (met)acrilato de alquilo o arilo tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de 2-feniletilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de fenilo; ácido

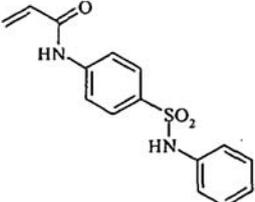
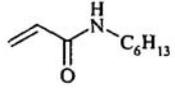
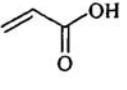
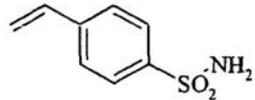
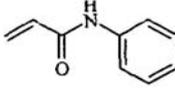
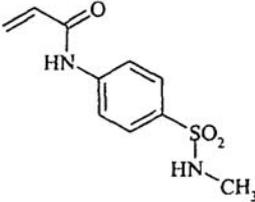
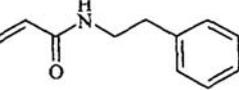
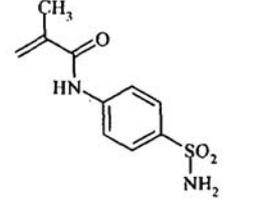
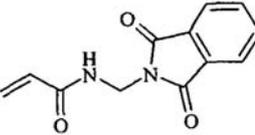
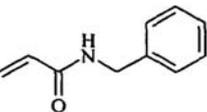
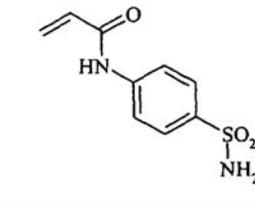
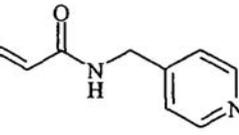
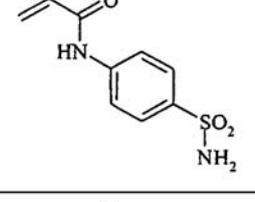
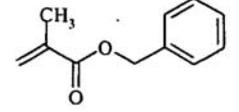
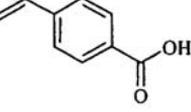
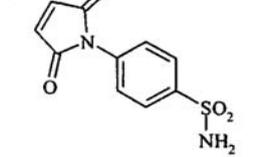
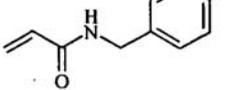
5 (met)acrílico; (met)acrilamida; (met)acrilamida de N-alquilo o N-arilo tal como (met)acrilamida de N-metilo, (met)acrilamida de N-etilo, (met)acrilamida de N-fenilo, (met)acrilamida de N-bencilo, (met)acrilamida de N-metilol, (met)acrilamida de N-(4-hidroxifenilo), (met)acrilato de N-(4-metilpiridilo); (met)acrilonitrilo; estireno; un estireno
10 sustituido tal como 2-, 3- o 4-hidroxiestireno, ácido 4-benzoico-estireno; vinilpiridina tal como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 4-vinilpiridina; una vinilpiridina sustituida tal como 4-metil-2-vinilpiridina; acetato de vinilo, de manera opcional las unidades monoméricas de acetato de vinilo copolimerizadas se encuentran parcialmente hidrolizadas, formando un grupo de alcohol y/o al menos se hacen reaccionar parcialmente con un compuesto de aldehído tal como formaldehído o butiraldehído, formando un grupo acetal o butiral; alcohol vinílico; vinil acetal; vinil butiral; éter de vinilo tal como metil vinil éter; vinil amida; N-alquil vinil amida tal como N-metil vinil amida; caprolactama, vinil pirrolidona; maleimida; N-alquil o N-aril maleimida tal como N-bencil maleimida.

15 En otra realización de la presente invención, el polímero se sulfonamida puede además comprender uno o más CEC-monómeros, preferentemente en una cantidad que varía de entre 0,5 y 50 % molar, en relación con la cantidad total de unidades monoméricas del polímero, más preferentemente entre 1 y 40 % molar y del modo más preferido entre 2,5 y 25 % molar. Estos polímeros que presentan un grupo sulfonamida y también un CEC-monómero o un compuesto CEC unido a la cadena lateral de la unidad monomérica del polímero de sulfonamida se denominan en lo sucesivo "SA-CEC-polímero" o "SA-CEC-aglutinante".

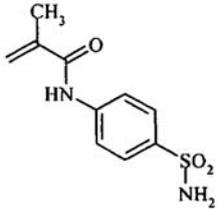
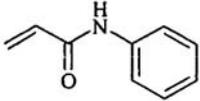
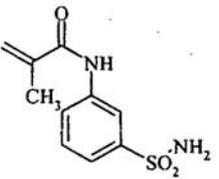
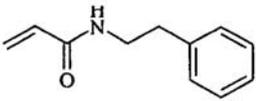
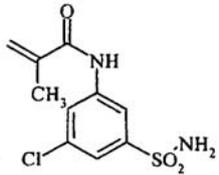
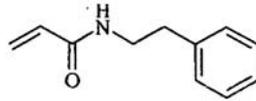
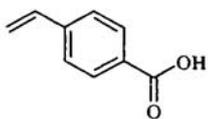
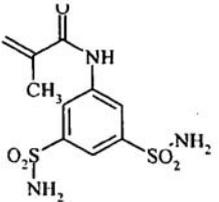
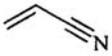
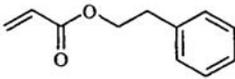
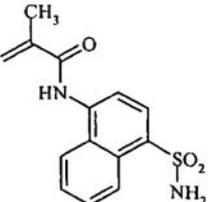
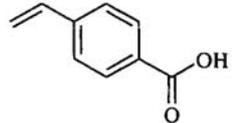
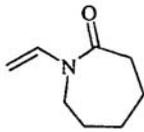
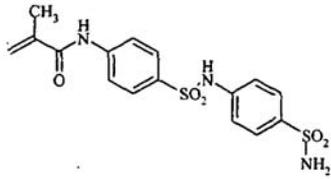
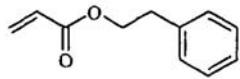
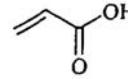
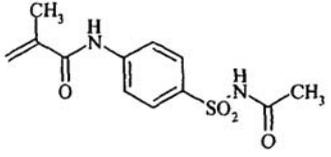
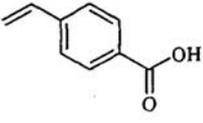
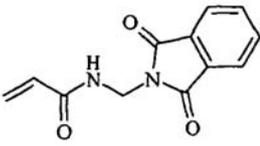
Ejemplos de tales polímeros que presentan las siguientes unidades monoméricas son:

SA-POL-01			
SA-POL-02			
SA-POL-03			
SA-POL-04			
SA-POL-05			
SA-POL-06			

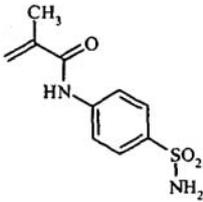
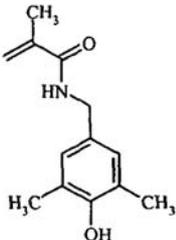
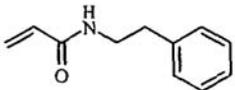
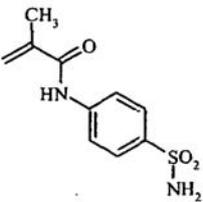
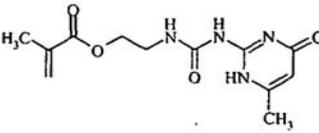
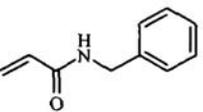
(continuación)

SA-POL-07			
SA-POL-08			
SA-POL-09			
SA-POL-10			
SA-POL-11			
SA-POL-12			
SA-POL-13			

(continuación)

SA-POL-14			
SA-POL-15			
SA-POL-16			
SA-POL-17			
SA-POL-18			
SA-POL-19			
SA-POL-20			

(continuación)

SA-POL-21			
SA-POL-22			

Los (co)polímeros de sulfonamida pueden ser lineales o ramificados y pueden contener los monómeros distribuidos de forma aleatoria. Los polímeros pueden ser un copolímero de bloques o injertado que contiene segmentos de cadena de un monómero específico, por ejemplo segmentos de cadena de SA-monómero. Los polímeros de sulfonamida contienen SA-monómero en una cantidad de preferentemente al menos 1 % molar, más preferentemente de 5 % molar y del modo más preferido de al menos 10 % molar y el límite superior de la cantidad incorporada en estos polímeros es de preferentemente 100 % molar, más preferentemente de como máximo 95 % molar y del modo más preferido de como máximo 80 % molar.

En otra realización de la presente invención, dicho revestimiento puede comprender otros polímeros que tienen 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 $-\text{CO-NH-SO}_2\text{-R}^h$ en el que R^h representa un grupo de hidrocarburo sustituido de manera opcional tal como un grupo alquilo sustituido de manera opcional, arilo, alcarilo, aralquilo o heteroarilo. Los polímeros que comprenden una unidad monomérica de N-bencil-maleimida también se pueden añadir al revestimiento y se pueden escoger entre los polímeros descritos en los documentos EP-A-933 682, EP 0 894 622 (página 3, renglón 16 a página 6 renglón 30), EP-A 0 982 123 (página 3 renglón 56 a página 51 renglón 5), EP-A 1 072 432 (página 4 renglón 21 a página 10 renglón 29) y WO 99/63407 (página 4 renglón 13 a página 9 renglón 37). En una realización de la presente invención, estos polímeros además pueden comprender uno o más CEC-monómeros como se han definido anteriormente, preferentemente en una cantidad que varía entre 0,5 y 50 % molar, en relación con la cantidad total de unidades monoméricas del polímero, más preferentemente entre 1 y 40 % molar, y del modo más preferido entre 2,5 y 25 % molar.

En otra realización de la presente invención, dicho revestimiento puede comprender otros polímeros que presentan un grupo ácido que se puede escoger entre policondensados y polímeros que presentan grupos hidroxilo fenólicos libres, según se obtiene, por ejemplo, haciendo reaccionar fenol, resorcinol, cresol, xilenol o trimetilfenol con aldehídos, especialmente formaldehído, o cetonas. También se pueden añadir al revestimientos condensados de compuestos aromáticos sustituidos con sulfamoilo o carbamoilo y aldehídos o cetonas. Los polímeros de ureas sustituidas con bismetilol, éteres de vinilo, alcoholes vinílicos, acetales de vinilo o vinilamidas y polímeros de acrilatos de fenilo y copolímeros de hidroxifenilmaleimidias también resultan apropiados para ser añadidos al revestimiento. Además, también se pueden añadir al revestimiento polímeros que presentan unidades de compuestos vinilaromáticos, N-aril(met)acrilamidas o (met)acrilatos de arilo, siendo posible para cada una de estas unidades también presentar uno o más grupos carboxilo, grupos hidroxilo fenólicos, grupos sulfamoilo o grupos carbamoilo. Ejemplos específicos incluyen polímeros que presentan unidades de (met)acrilato de 2-hidroxifenilo, N-(4-hidroxifenil)(met)acrilamida, N-(4-sulfamoilfenil)-(met)acrilamida, N-(4-hidroxifenil-3,5-dimetilbencil)-(met)acrilamida o 4-hidroxiestireno o de hidroxifenilmaleimida. De manera adicional, los polímeros pueden contener unidades de otros monómeros que no presentan unidades ácidas. Dichas unidades incluyen compuestos vinilaromáticos, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de bencilo, metacrilamida o acilonitrilo. En una realización de la presente invención, todos estos polímeros pueden además comprender uno o más CEC-monómeros mediante copolimerización o un compuesto CEC unido a la cadena lateral de la unidad monomérica del polímero, preferentemente en una cantidad que varía entre 0,5 y 50 % molar, en relación con la cantidad total de unidades monoméricas del polímero, más preferentemente entre 1 y 40 % molar, y del modo más preferido entre 2,5 y 25 % molar. En lo sucesivo, estos polímeros se denominan también "CEC-polímero" o "CEC-aglutinante".

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el revestimiento termosensible puede comprender más que una capa. En una realización preferida, el revestimiento comprende dos capas, una primera capa y una segunda capa. La primera capa es la capa interna, presente entre la segunda capa y la superficie hidrófila del soporte y la

segunda capa es la capa externa, presente sobre la primera capa. Al menos una de estas capas comprende uno o más tipos diferentes de compuestos CEC como se ha definido anteriormente en al menos una de las fórmulas I a VI o al menos uno de los compuestos CEC-01 a CEC-27. El mismo CEC también puede estar presente en ambas capas, pero cada capa puede contener un CEC específico. En una realización específica de la presente invención, cada una de estas capas puede también comprender un CEC-polímero o SA-CEC-polímero como se ha definido anteriormente, de manera opcional en combinación con un compuesto CEC como se ha definido anteriormente.

En otra realización específica, la primera capa (es decir la capa interna) puede comprender un polímero de sulfonamida y/o un SA-CEC-polímero como se ha definido anteriormente y la segunda capa(es decir, la capa externa) puede comprender también un polímero de sulfonamida u otro polímero tal como un polímero que presente un grupo imida activo como se ha definido anteriormente. Al menos una de estas capas comprende un CEC, CEC-polímero y/o un SA-CEC-polímero, preferentemente el CEC o CEC-polímero se encuentra presente en la segunda capa.

En otra realización específica, la primera capa (es decir, la capa interna) puede comprender un polímero de sulfonamida como se ha definido anteriormente y la segunda capa (es decir, la capa externa) puede comprender una resina fenólica. Al menos un CEC o CEC-polímero se encuentra presente en al menos una de estas capas, preferentemente en la primera capa.

De manera opcional, el revestimiento termo-sensible que comprende una primera capa (es decir la capa interna) y una segunda capa (es decir la capa externa) puede comprender además una capa superior sobre la parte superior de la capa externa y esta capa superior preferentemente comprende un polímero que repele el agua que comprende siloxano y/o unidades de perfluoroalquilo, más preferentemente comprende una unidad de siloxano.

En otra realización adicional, el revestimiento termosensible puede comprender una primera capa intermedia entre la superficie hidrófila del soporte y la primera capa (es decir, la capa interna). Esta capa intermedia puede comprender un polímero, de manera opcional en combinación con el compuesto CEC. Preferentemente, esta capa intermedia comprende una resina fenólica, un SA-polímero, un polímero que presenta un grupo imida activo, un CEC-polímero o un SA-CEC-polímero, más preferentemente un SA-polímero, un polímero que presenta un grupo imida activo o un CEC-polímero, del modo más preferido un SA-polímero o un CEC-polímero.

En otra realización opcional, el revestimiento termosensible puede comprender una segunda capa intermedia entre la primera capa (es decir la capa interna) y la segunda capa (es decir, la capa externa). Esta capa intermedia puede comprender un polímero, de manera opcional en combinación con un compuesto CEC. Preferentemente, esta capa intermedia comprende una resina fenólica, un SA-polímero, un polímero que presenta un grupo imida activo o un CEC-polímero; más preferentemente un SA-polímero, una resina fenólica o un CEC-polímero; del modo más preferido una resina fenólica o un CEC-polímero.

De acuerdo con la presente invención, el precursor de placa de impresión litográfica comprende dicho compuesto CEC en una cantidad que preferentemente varía de entre $0,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2$ y $10,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2$, más preferentemente entre $0,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2$ y $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2$, y del modo más preferido entre $0,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2$ y $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2$. Cuando se usa el CEC-polímero o el SA-CEC-polímero en el revestimiento termosensible, el CEC-polímero o SA-CEC-polímero se encuentra presente en una cantidad que preferentemente varía de entre $0,05 \text{ g/m}^2$ y 5 g/m^2 , más preferentemente entre $0,1 \text{ g/m}^2$ y $2,5 \text{ g/m}^2$, y del modo más preferido entre $0,15 \text{ g/m}^2$ y $1,5 \text{ g/m}^2$.

Inhibidor de disolución

En una realización preferida de la presente invención, el revestimiento termosensible o la capa de revestimiento termosensible también contiene uno o más inhibidores de disolución. Los inhibidores de disolución son compuestos que reducen la velocidad de disolución del polímero hidrófobo en el revelador alcalino acuoso en las zonas no expuestas del revestimiento, de manera que esta reducción de la velocidad de disolución se destruye por medio de calor generado durante la exposición de forma que el revestimiento se disuelve fácilmente en el revelador en las zonas expuestas. El inhibidor de disolución exhibe una latitud considerable en la velocidad de disolución entre las zonas expuestas y las no expuestas. A modo de preferencia, el inhibidor de disolución presenta una buena latitud de velocidad de disolución cuando las zonas expuestas del revestimiento se han disuelto por completo en el revelador antes de que las zonas no expuestas sean atacadas por el revelador hasta tal punto que la capacidad aceptora de tinta del revestimiento se ve afectada. Este inhibidor(es) de disolución se puede añadir a la capa que comprende el polímero hidrófobo comentada anteriormente.

Preferentemente, la velocidad de disolución del revestimiento no expuesto en revelador se reduce debido a la interacción entre el polímero hidrófobo y el inhibidor, debido a por ejemplo la unión de hidrógeno entre estos compuestos. Preferentemente, inhibidores de disolución apropiados son compuestos orgánicos que comprenden al menos un grupo aromático y un sitio de enlace de hidrógeno, por ejemplo un grupo carbonilo, un grupo sulfonilo, un átomo de nitrógeno que puede estar sometido a cuaternización y que puede ser parte de un anillo heterocíclico o que puede ser parte de un sustituyente amino de dicho compuesto orgánico. Inhibidores de disolución apropiados de este tipo se han divulgado en por ejemplo el documento EP-A 825 927 y 823 327.

Los polímeros que repelen el agua representan otro tipo apropiado de inhibidores de disolución. Parece que dichos polímeros aumentan la resistencia frente al revelador del revestimiento repeliendo el revelador acuoso del revestimiento. Se pueden añadir polímero que repelen el agua a la capa que comprende el primer polímero y/o éstos pueden estar presentes en una capa separada proporcionada sobre la parte superior de la capa con el primer polímero. En la última realización, el polímero que repele el agua forma una capa de barrera que protege el revestimiento del revelador y es posible aumentar la solubilidad de la capa de barrera en el revelador o la capacidad de penetración del revelador en la capa de barrera mediante la exposición a calor o a luz infrarroja, como se describe por ejemplo en el documento EP-A 864420, EP-A 950 517 y WO 99/21725. Ejemplos preferidos de polímeros que repelen el agua son polímeros que comprenden unidades de siloxano y/o de perfluoroalquilo. En una realización, el revestimiento contiene dicho polímero que repele el agua en una cantidad entre 0,5 y 25 mg/m², preferentemente entre 0,5 y 15 mg/m² y del modo más preferido entre 0,5 y 10 mg/m². Cuando el polímero que repele el agua también repele la tinta, por ejemplo, en el caso de polisiloxanos, cantidades mayores que 25 mg/m² pueden dar como resultado una pobre capacidad de aceptación de tinta de las zonas no expuestas. Por otra parte, una cantidad menor que 0,5 mg/m² puede conducir a una resistencia de desarrollo insatisfactoria. El polisiloxano puede ser un polímero o co-polímero lineal, cíclico o reticulado complejo. La expresión compuesto de polisiloxano incluye cualquier compuesto que contenga más que un grupo siloxano -Si(R,R')-O-, en el que R y R' son grupos alquilo sustituidos de manera opcional o grupos arilo. Siloxanos preferidos son fenilalquilsiloxanos y dialquilsiloxanos. El número de grupos siloxano en el (co)polímero es de al menos 2, preferentemente al menos 10, más preferentemente al menos 12. Puede ser menor que 100, preferentemente menor que 60. En otra realización, el polímero que repele el agua es un copolímero de bloques o un copolímero injertado de un bloque de poli(óxido de alquileno) y un bloque del polímero comprende siloxano y/o unidades de perfluoroalquilo. El copolímero apropiado comprende aproximadamente de 15 a 25 unidades de siloxano y de 50 a 70 grupos de óxido de alquileno. Ejemplos preferidos incluyen copolímeros que comprenden fenilmetilsiloxano y/o dimetilsiloxano así como también óxido de etileno y/o óxido de propileno, tal como Tego Glide 410, Tego Wet 265, Tego Protect 5001 o Silikophen P50/X, todos ellos disponibles comercialmente en Tego Chemie, Essen, Alemania. Dicho copolímero actúa como tensioactivo que tras revestimiento, debido a su estructura bifuncional, se posiciona de forma automática por sí mismo en la superficie que existe entre el revestimiento y el aire, y de este modo forma una capa superior separada incluso cuando se aplica todo el revestimiento a partir de una única disolución de revestimiento. De manera simultánea, dichos tensioactivos actúan como agente de dispersión que mejora la calidad del revestimiento. De manera alternativa, el polímero que repele el agua se puede aplicar en una segunda disolución, se puede revestir sobre la parte superior de la capa que comprende el polímero hidrófobo. En esta realización, puede resultar ventajoso usar 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 que repele el agua altamente concentrada en la parte superior del revestimiento.

Acelerador de desarrollo

Preferentemente, también se incluyen uno o más aceleradores de desarrollo en el revestimiento termosensible o en la capa de revestimiento termosensible, es decir compuestos que actúan como promotores de disolución ya que son capaces de aumentar la velocidad de disolución en el revestimiento no expuesto del revelador. La aplicación simultánea de los inhibidores de disolución y de los aceleradores permite un ajuste fino y preciso del comportamiento del revestimiento en disolución. Aceleradores de disolución apropiados son anhídridos de ácido cíclico, fenoles y ácidos orgánicos. Ejemplos del anhídrido de ácido 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 EE.UU. N.º. 4.115.128. Ejemplos de fenoles incluyen bisfenol A, p-nitrofenol, p-etoxifenol, 2,4,4'-trihidroxibenzofenona, 2,3,4-trihidroxibenzofenona, 4-hidroxibenzofenona, 4,4',4''-trihidroxil-trifenilmetano y 4,4'-3'',4''-tetrahidroxi-3,5,3',5'-tetrametiltrifenil-metano y similares. Ejemplos de ácidos orgánicos incluyen ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos, ácidos alquilsulfónicos, ácidos fosfónicos, fosfatos y ácidos carboxílicos, como se describe en, por ejemplo, los documentos JP-A Nos. 60-88.942 y 2-96.755. Ejemplos específicos de estos ácidos orgánicos incluyen ácido p-toluensulfónico, ácido dodecylbencenosulfónico, ácido p-toluensulfínico, ácido etilsulfúrico, ácido fenilfosfónico y 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-ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ácido erúxico, ácido laurico, ácido n-undecanoico y ácido ascórbico. Preferentemente, la cantidad de anhídrido de ácido cíclico, fenol u ácido orgánico presente en el revestimiento está dentro del intervalo de 0,05 a 20 % en peso, con respecto al revestimiento total.

En el precursor de placa de impresión de procesado negativo, el revestimiento termosensible en las zonas no expuestas se disuelve en una disolución alcalina de desarrollo y define zonas que no contienen imagen (de no impresión) y las zonas expuestas del revestimiento se vuelven insolubles dentro del intervalo de tiempo usado para desarrollar la placa y definir las zonas que contienen imagen (de impresión). De acuerdo con la presente invención, el revestimiento termosensible comprende un agente de absorción de infrarrojo y un CEC como se ha definido anteriormente.

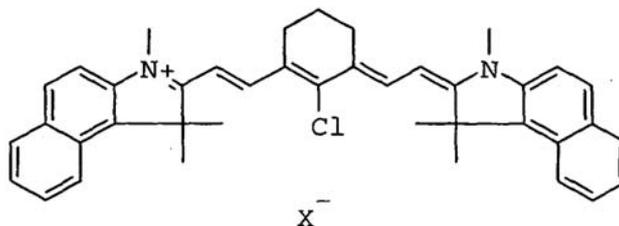
Preferentemente, el revestimiento de procesado negativo comprende además un ácido de Brønsted latente que

produce ácido tras calentamiento o exposición a la radiación IR y un polímero. Preferentemente, dicho polímero es una resina fenólica. El ácido cataliza la reticulación del revestimiento, de manera opcional en una etapa de calentamiento posterior a la exposición, provocando de este modo el endurecimiento de las zonas expuestas. Por consiguiente, las zonas expuestas se pueden lavar con un revelador para descubrir el sustrato hidrófilo que se encuentra debajo. Para una descripción más detallada de dicho precursor de placa de impresión de procesamiento negativo, véanse las patentes de EE.UU. 6.255.042 y 6.063.544 y las referencias citadas en dichos documentos. En una realización preferida, se añade el CEC-polímero a la composición de revestimiento y se sustituye al menos parte de la resina fenólica, de manera opcional en combinación con un compuesto CEC de bajo peso molecular.

El revestimiento de procesamiento negativo puede comprender al menos una capa. En otra realización, el revestimiento puede comprender una primera capa y una segunda capa, estando presente la primera capa entre la superficie hidrófila del soporte y la segunda capa. De manera opcional, el revestimiento además puede comprender una primera capa intermedia entre el soporte hidrófilo y la primera capa y/o una segunda capa intermedia entre la primera capa y la segunda capa. En otra opción, el revestimiento además puede comprender una capa superior sobre la parte superior del revestimiento. En al menos una de estas capas, se encuentra presente un compuesto CEC o un CEC-polímero.

Exposición

El material se puede exponer a la imagen directamente con calor, por medio de una cabeza térmica, o de manera indirecta por medio de luz infrarroja, que preferentemente se convierte en calor por medio de un compuesto de absorbe luz infrarroja, que puede ser un colorante o un pigmento que tiene un máximo de absorción en el intervalo de longitud de onda infrarroja. Preferentemente, el colorante o pigmento que absorbe luz infrarroja se encuentra presente en el revestimiento termosensible o en la capa de revestimiento termosensible y típicamente en una concentración que varía entre 0,25 y 10,0 % en peso, más preferentemente entre 0,5 y 7,5 % en peso, con respecto a todo el revestimiento. Los compuestos absorbentes de IR son colorantes tales como colorantes de cianina o merocianina o pigmentos tales como negro de carbono. Un compuesto apropiado es el siguiente colorante IR-1 infrarrojo:



en el que X es un contraión apropiado tal como tosilato.

El revestimiento termosensible o la capa de revestimiento termosensible puede además contener un colorante orgánico que absorbe luz visible de manera que se obtenga una imagen perceptible tras la exposición de la imagen y el posterior desarrollo. Con frecuencia, dicho colorante es denominado colorante de contraste o colorante indicador. Preferentemente, el colorante presenta un color azul y un máximo de absorción en el intervalo de longitud de onda entre 600 nm y 750 nm. Aunque el colorante absorbe luz visible, preferentemente no sensibiliza el precursor de placa de impresión, es decir, el revestimiento no se vuelve más soluble en el revelador tras la exposición a la luz visible. Ejemplos apropiados de dicho colorante de contraste son los colorantes de triarilmetano cuaternizados.

De acuerdo con una realización preferida, el colorante de contraste se encuentra presente en el revestimiento termosensible o en la capa de revestimiento termosensible.

De acuerdo con una realización altamente preferida, el compuesto que absorbe luz infrarroja está concentrado en el revestimiento termosensible o en la capa de revestimiento termosensible.

El precursor de placa de impresión de la presente invención se puede exponer a luz infrarroja con LEDs o un láser. Preferentemente, se usa un láser que emite luz de radiación infrarroja próxima que presenta una longitud de onda dentro del intervalo de aproximadamente 750 a aproximadamente 1500 nm, tal como un diodo láser de semiconductor, un láser de Nd:YAG o de Nd:YLF. La potencia del láser requerida depende de la sensibilidad de la capa de registro de la imagen, del tiempo de secado de pixel del haz de electrones, que viene determinado por el diámetro de punto (valor típico de los montadores de placa modernos 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 que se puede conseguir por unidad de distancia lineal, con frecuencia expresado en puntos por pulgada o dpi; valor típico: 1000-4000 dpi).

Dos tipos de aparatos de exposición láser se usan comúnmente: montadores de placa internos (ITD) y de tambor

externo (XTD). Típicamente, los montadores de placa ITD se caracterizan por una velocidad de barrido muy elevada de hasta 500 m/s y pueden requerir una potencia de láser de varios vatios. Los montadores de placa XTD para placas térmicas que tienen una potencia de láser típica de aproximadamente 200 mW a aproximadamente 1 W operan a una velocidad de barrido menor, por ejemplo de 0,1 a 10 m/s.

Se pueden usar montadores de placa conocidos como aparato de exposición fuera de la prensa, que ofrece la ventaja de un menor tiempo de parada de la prensa. Las configuraciones de montador de placa XTD se pueden usar también para una exposición sobre la prensa, ofreciendo la ventaja de un registro inmediato en una prensa multi-color. Más detalles técnicos sobre los aparatos de exposición sobre la prensa se describen por ejemplo en las patentes de EE.UU. 5.174.205 y 5.163.368.

En la etapa de desarrollo, las zonas que no contienen imagen del revestimiento son retiradas por medio de inmersión en un revelador alcalino acuoso, que se puede combinar con frotamiento mecánico, por ejemplo, mediante un cepillo rotatorio. 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 amina, y/o un silicato alcalino tal como un silicato de metal alcalino o un metasilicato de metal alcalino. Preferentemente, el revelador presenta un pH por encima de 10, más preferentemente por encima de 12. El revelador puede contener otros componentes tal como una sustancia tampón, un agente de formación de complejos, un agente anti-espumante, un disolvente orgánico, un inhibidor de corrosión, un colorante, un agente anti-formación de lodo, un agente que evita la disolución tal como un tensioactivo no iónico, un tensioactivo aniónico, catiónico o anfótero y/o un agente hidrotrópico como se conoce en la técnica. El revelador puede contener además un compuesto de poli hidroxilo tal como por ejemplo sorbitol, preferentemente en una concentración de al menos 40 g/l, y también un compuesto que contiene poli(óxido de etileno) tal como por ejemplo Supronic B25, disponible comercialmente en RODIA, preferentemente en una concentración de como máximo 0,15 g/l.

La etapa de desarrollo puede estar seguida de una etapa de enjuagado y/o una etapa de engomado. El etapa de engomado implica el pos-tratamiento de la placa de impresión litográfica con una disolución de cola. Típicamente la disolución de cola es un líquido acuoso que comprende uno o más compuestos protectores superficiales que son capaces de proteger la imagen litográfica de una placa de impresión frente a la contaminación o el deterioro. Ejemplos apropiados de tales compuestos son polímeros hidrófilos formadores de película o tensioactivos.

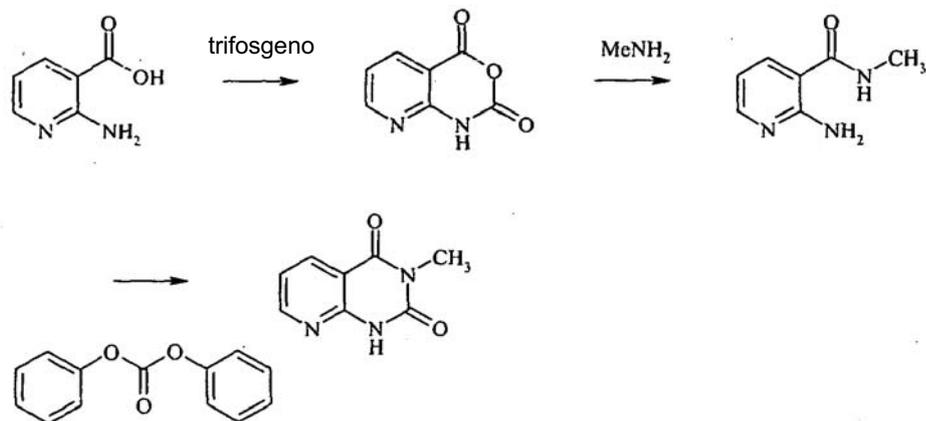
Si resulta necesario, el precursor de placa se puede someter a pos-tratamiento con un agente de corrección apropiado o conservante conocido en la técnica. Con el fin de aumentar la resistencia de la placa de impresión terminada y con ello alargar la longitud de procesado, se puede calentar brevemente la placa a temperaturas elevadas ("cocción"). La placa se puede secar antes de la cocción o se seca durante el propio proceso de cocción. Durante la etapa de cocción, se puede calentar la placa a una temperatura que es mayor que la temperatura de transición vítrea del revestimiento termosensible, por ejemplo entre 100 °C y 230 °C durante un período de 40 segundos a 5 minutos. La cocción se puede llevar a cabo en hornos de aire caliente convencionales o por medio de irradiación con lámparas que emiten en el espectro infrarrojo o ultravioleta. Como resultado de la etapa de cocción, aumenta la resistencia de la placa de impresión frente a limpiadores de placa, agentes de corrección y tintas de impresión curables por UV. Dicho pos-tratamiento térmico se describe, entre otros, en DE 1.447.963 y GB 1.154.749.

La placa de impresión que se obtiene de este modo se puede usar para la impresión offset convencional, denominada impresión offset en húmedo, en la que se suministra tinta y un líquido acuoso de humectación a la placa. Otro método de impresión apropiado usa la denominada tinta de fluido único sin líquido de humectación. Tintas de fluido único apropiadas se han descrito en la patente de EE.UU. 4.052.232; patente de EE.UU. 4.981.517 y patente de EE.UU. 6.140.392. En una realización más preferida, la tinta de fluido único comprende una fase de tinta, también denominada fase hidrófobo u oleófila y una fase de poliol como se describe en el documento WO 00/32705.

Ejemplos

Síntesis de compuestos CEC-01 a CEC-11

5 Ejemplo de síntesis 1: síntesis de 3-metil-1H-pirido[2,3-d]pirimidin-2,4-diona (CEC-01)

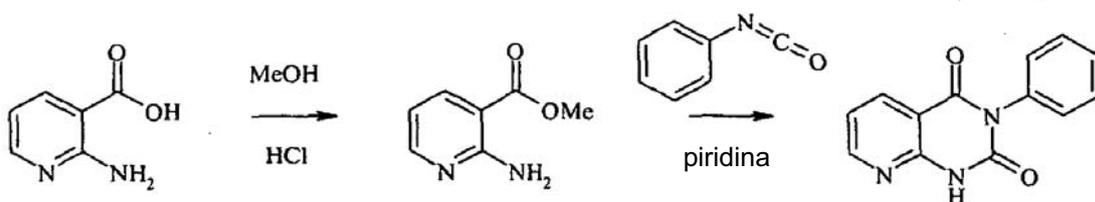


10 Se suspendieron 24,8 g (0,18 mol) de ácido 2-aminonicotínico en 130 ml de acetonitrilo. Se calentó la mezcla hasta 50 °C y de manera simultánea se añadieron 28,5 g (29 ml, 0,36 mol) de piridina y, gota a gota, una disolución de 17,8 g (0,06 mol) de trifosgeno en 100 ml de cloruro de metileno, manteniendo la temperatura entre 50 y 55 °C. Tras enfriar por debajo de temperatura ambiente, se precipitó 1H-pirido[2,3-d]oxazin-2,4-diona pura a partir del medio. Se aisló el compuesto mediante filtración, se lavó con 100 ml de agua y se secó. El compuesto fue suficientemente puro para ser usado sin purificación adicional (p.f. 207 °C). Se aislaron 14,96 g de 1H-pirido[2,3-d]oxazin-2,4-diona (50 %).

15 Se suspendieron 14,96 g (0,09 mol) de 1H-pirido[2,3-d]oxazin-2,4-diona en 138 ml de dioxano. Se calentó la mezcla a 40 °C y se añadieron, gota a gota, 17 ml de una disolución de metil amina 33 % en etanol directamente al interior de la mezcla de reacción, para evitar la formación de carbamato con desprendimiento de CO₂. Se dejó que la reacción continuara durante 90 minutos. Tras refrigerar a temperatura ambiente, se retiró el precipitado formado mediante filtración y se concentró el filtrado hasta sequedad. Se aislaron 13,2 g (97 %) de metil amida de ácido 2-aminonicotínico (p.f. 140-2 °C).

20 Se fundieron a 140°-150 °C 10,0 g (66 mmol) de metil amida de ácido 2-aminonicotínico, 21,4 g (100 mmol) de carbonato de difenilo y 8,5 g (66 mmol) de 4-dimetilaminopiridina. Se dejó que la reacción continuara durante 20 minutos a esa temperatura. Se dejó enfriar la mezcla hasta 50-60 °C y se añadieron 300 ml de metanol bajo agitación. Se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente. Se produjo la cristalización de 3-metil-1H-pirido[2,3-d]pirimidin-2,4-diona a partir del medio, se aisló mediante filtración y se lavó con agua, metanol y metil terc-butil éter. Se aislaron 7,80 g (67 %) de 3-metil-1H-pirido[2,3-d]pirimidin-2,4-diona (p.f. 272-4 °C).

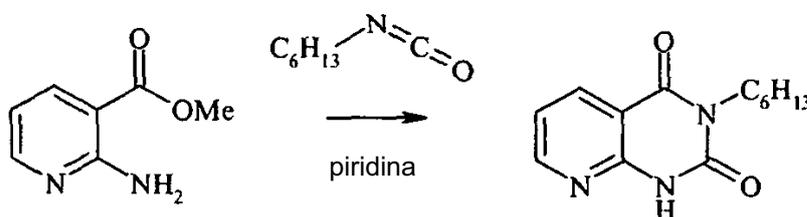
30 Ejemplo de síntesis 2: síntesis de 3-fenil-1H-pirido[2,3-d]pirimidin-2,4-diona (CEC-02)



Se añadieron 42,4 g (356,4 mmol, 26 ml) de cloruro de tionilo gota a gota a una suspensión de 15,0 g (108,6 mmol) de ácido 2-aminonicotínico en 150 ml de metanol absoluto, mientras se enfrió. Se calentó la mezcla a reflujo y se sometió a reflujo durante 19 horas. Se burbujeó el SO₂ desprendido. Se retiró el disolvente a presión reducida tras refrigeración hasta temperatura ambiente. Se trató con cuidado el residuo con una disolución saturada de NaHCO₃ y se sometió a extracción con acetato de etilo. Se secó la fracción orgánica sobre sulfato de magnesio y se evaporó el disolvente a presión reducida. Se aislaron 9,13 g (55 %) de éster metílico de ácido 2-aminonicotínico en forma de sólido de color amarillo pálido (p.f. 83 °C).

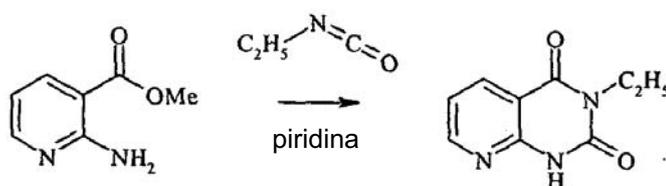
Se añadieron 17,22 g (144,6 mmol, 15,7 ml) de isocianato de fenilo a una suspensión de 7,00 g (46,0 mmol) de éster metílico de ácido 2-aminonicotínico en piridina seca. Se sometió a reflujo la mezcla durante 16 horas. Se retiró la piridina a presión reducida y se trató el residuo con 280 ml de etanol. Se sometió la mezcla a reflujo durante 10 minutos. Tras enfriar se cristalizó 3-fenil-1H-pirido[2,3-d]pirimidin-2,4-diona a partir del medio y se recrystalizó a partir de metoxipropanol. Se aislaron 6,73 g (61 %) de 3-fenil-1H-pirido[2,3-d]pirimidin-2,4-diona (p.f. 304 °C).

15 Ejemplo de síntesis 3: síntesis de 3-hexil-1H-pirido[2,3-d]pirimidin-2,4-diona (CEC-03)

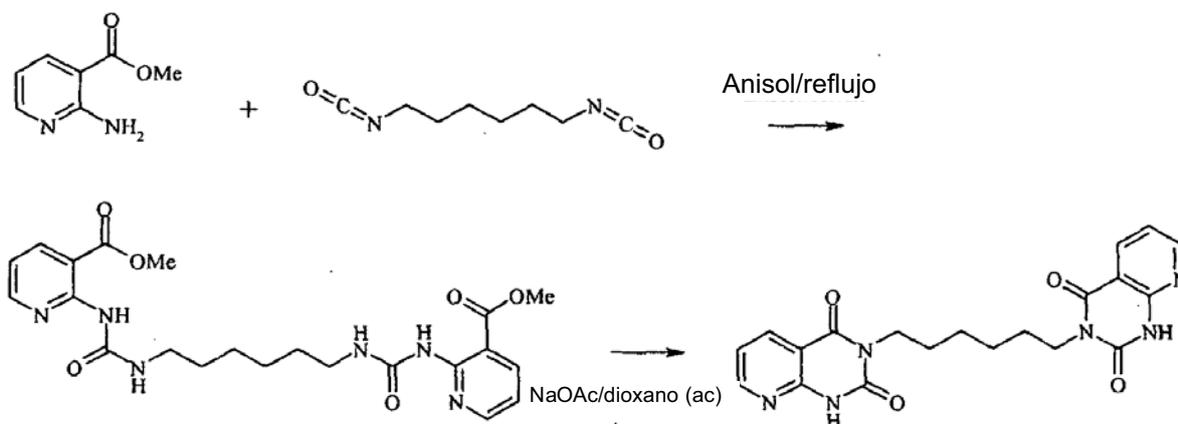


Se añadieron 17,46 g (137,3 mmol, 20 ml) de isocianato de n-hexilo a una suspensión de 5,31 g (34,9 mmol) de éster metílico de ácido 2-aminonicotínico en 130 ml de piridina seca. Se sometió a reflujo la mezcla durante 24 horas. Se retiró la piridina a presión reducida y se trató el residuo con 160 ml de etanol. Se sometió la mezcla a reflujo durante 10 minutos. Se cristalizó 3-hexil-1H-pirido[2,3-d]pirimidin-2,4-diona pura a partir del medio y se purificó mediante cromatografía en columna de preparación sobre sílice de fase directa (eluyente: acetato de etilo:ciclohexano 1:2). Se cristalizó 3-hexil-1H-pirido[2,3-d]pirimidin-2,4-diona tras la evaporación del eluyente. Se aislaron 2,66 g (31 %) de 3-hexil-1H-pirido[2,3-d]pirimidin-2,4-diona (p.f. 166-168 °C).

Ejemplo de síntesis 4: síntesis de 3-etil-1H-pirido[2,3-d]pirimidin-2,4-diona (CEC-04)



Se sometió a reflujo durante 23 horas una mezcla de 20,00 g (0,132 mmol) de éster metílico de ácido 2-aminonicotínico, 17,67 g (0,248 mmol) de isocianato de etilo y 2 g (0,016 mmol) de 4-dimetilaminopiridina en piridina seca. Se retiró la piridina a presión reducida y se trató el residuo con 370 ml de etanol. Se sometió la mezcla a reflujo durante 10 minutos y se dejó enfriar primer hasta temperatura ambiente. Se enfrió más la mezcla hasta 0 °C y se cristalizó 3-etil-1H-pirido[2,3-d]pirimidin-2,4-diona durante la noche. Se purificó 3-etil-1H-pirido[2,3-d]pirimidin-2,4-diona pura mediante cromatografía en columna de preparación sobre sílice de fase directa (eluyente: cloroformo:metanol 9:1) Se aisló 3-etil-1H-pirido[2,3-d]pirimidin-2,4-diona y se recrystalizó a partir de dimetil formamida, se aisló mediante filtración y se lavó dos veces con etanol y dos veces con metil terc-butil éter. Se recrystalizó el compuesto aislado a partir de metanol. Se aisló un primer lote de 2,5 g. Tras concentración del filtrado se aisló un segundo lote de 0,5 g. Se juntaron ambas fracciones y finalmente se aislaron 3,00 g (12 %) de 3-etil-1H-pirido[2,3-d]pirimidin-2,4-diona (p.f. 240-1 °C).

Ejemplo de síntesis 5: síntesis de 1,6-bis(2,4-dioxo-1H-pirido[2,3-d]pirimidin-3-il)hexano (CEC-05)

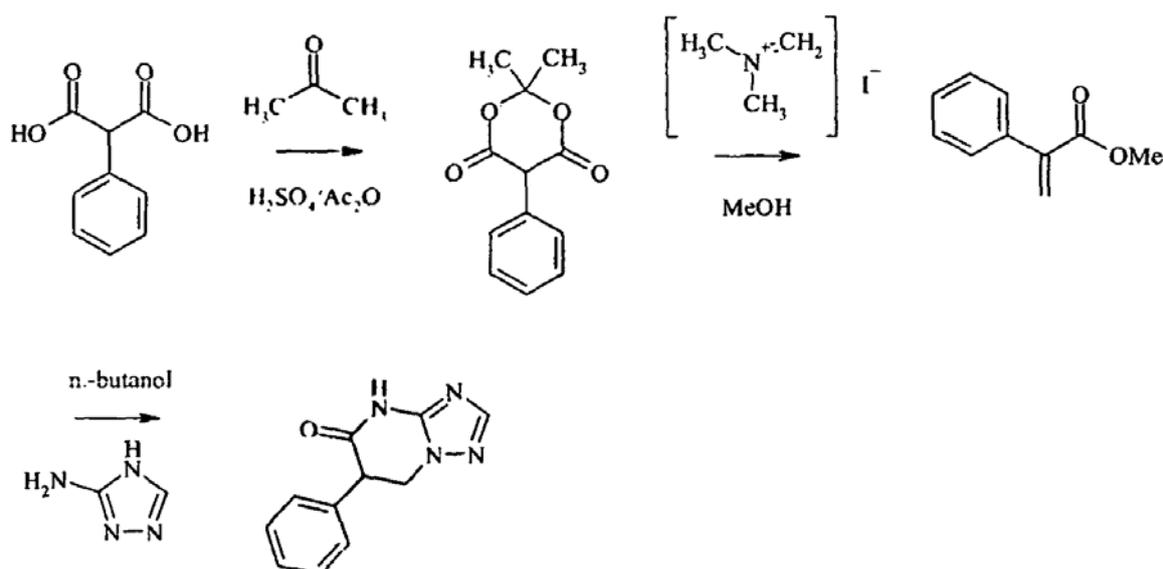
5 Se calentaron 21,44 g (141 mmol) de éster metílico de ácido 2-aminonicotínico en 180 ml de anisol a 150 °C. Se añadieron, gota a gota, 11,4 ml de (11,9 g, 70,5 mmol) de diisocianato de hexametileno y se dejó continuar la reacción durante 6 horas a 150 °C. Se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente y se añadieron 700 ml de metil terc-butil éter. Tras reposar 24 horas, se cristalizó 3,3'-di(3-metoxicarbonil-piridin-2-il),1,1'-hexan-1,6-diil-bisureo a partir del medio. Se aisló 3,3'-di(3-metoxicarbonil-piridin-2-il),1,1'-hexan-1,6-diil-bisureo mediante filtración, se lavó tres veces con metil terc-butil éter y se secó. Se aislaron 25,7 g (77%) de 3,3'-di(3-metoxicarbonil-piridin-2-il),1,1'-hexan-1,6-diil-bisureo (155-9 °C)

10

Se disolvieron 25,7 g (54 mmol) de 3,3'-di(3-metoxicarbonil-piridin-2-il),1,1'-hexan-1,6-diil-bisureo y 4,13 g (50 mmol) de acetato de sodio en 355 ml de dioxano y 235 ml de agua. Se dejó continuar la reacción durante seis horas y media a 60 °C. Tras 30 minutos a 60 °C, se disolvió la mezcla por completo. Tras 2 horas, el producto de reacción comenzó a cristalizar. Se dejó reposar la mezcla durante la noche a temperatura ambiente. Se aisló el producto 1,6-bis(2,4-dioxo-1H-pirido[2,3-d]pirimidin-3-il)hexano mediante filtración, se lavó dos veces con 50 ml de metanol y se lavó dos veces con 50 ml de cloroformo y se secó. El compuesto aislado se sometió a reflujo en 20 ml de dimetil formamida durante unos pocos minutos y se dejó cristalizar. Se aisló 1,6-bis(2,4-dioxo-1H-pirido[2,3-d]pirimidin-3-il)hexano mediante filtración, se lavó cuatro veces con 25 ml de metil terc-butil éter y se secó. Se aislaron 4,46 g (20 %)

15

20

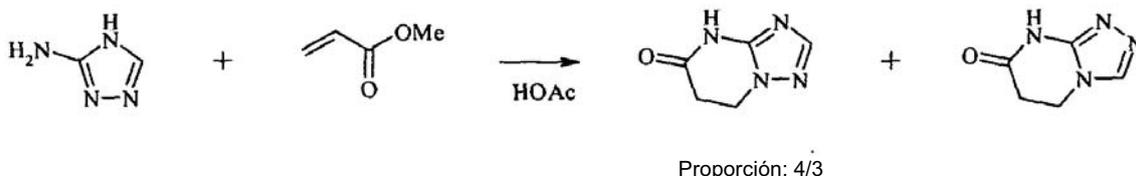
Ejemplo de síntesis 6: síntesis de 6-fenil-4,5,6,7-tetrahidro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (CEC-06)

Se trató una suspensión de 91,08 g (505,6 mmol) de ácido 2-fenil malónico en 242 ml de anhídrido acético con 10 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se disolvió el compuesto suspendido y se añadieron 61 ml de acetona a la mezcla. Se precipitó 2,2-dimetil-5-fenil-[1,3]dioxan-4,6-diona a partir del medio. Se dejó continuar la reacción durante 10 minutos y se enfrió. Se aisló 2,2-dimetil-5-fenil-[1,3]dioxano-4,6-diona mediante filtración y se secó. Se aislaron 67,27 g (60 %) de 2,2-dimetil-5-fenil-[1,3]dioxan-4,6-diona (p.f. 135-136 °C).

Se calentó una disolución de 25 g (135,1 mmol) de yoduro de N,N-dimetilamonio y 11,91 g (54,1 mmol) de 2,2-dimetil-5-fenil-[1,3]dioxan-4,6-diona en 585 ml de metanol absoluto a 65 °C y se dejó continuar la reacción durante la noche a 65 °C. Se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se retiró el disolvente a presión reducida. Se trató el residuo con éter dietílico, se sometió a extracción con una disolución saturada de NaHCO₃ y salmuera y se secó sobre MgSO₄. Se retiró el disolvente a presión reducida y se aislaron 9,01 g (cuant.) de éster metílico de ácido 2-fenil-acrílico en forma de aceite incoloro. Se usó el compuesto son purificación posterior.

Se sometió a reflujo una disolución de 9,01 g (55,6 mmol) de éster metílico de ácido 2-fenil acrílico y 4,24 g (50,4 mmol) de 3-amino-1,2,4-triazol en 41 ml de butanol durante 24 horas. Se retiró el disolvente a presión reducida. Se trató el residuo con una pequeña cantidad de etanol y se añadieron éter dietílico y ciclohexano. Se retiró lentamente el éter dietílico a presión reducida. Se aisló mediante filtración el 6-fenil-5,6,7,8-tetrahidro-[12,4]triazolo[4,3,-a]pirimidin-7-on generado durante la evaporación, y se lavó con éter dietílico. Se recristalizó el 6-fenil-5,6,7,8-tetrahidro-[12,4]triazolo[4,3,-a]pirimidin-7-on a partir de una pequeña cantidad de etanol. Se aisló 6-fenil-5,6,7,8-tetrahidro-[12,4]triazolo[4,3,-a]pirimidin-7-on (p.f. 184-186 °C).

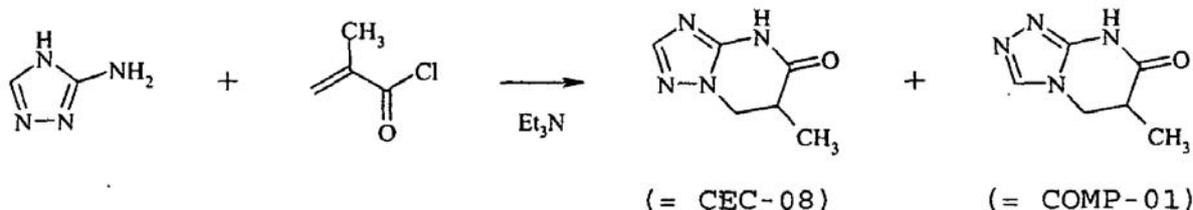
Ejemplo de síntesis 7: síntesis de 4,5,6,7-tetrahidro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (CEC-07)



Se disolvieron 60,00 g (0,68 mmol) 95 % de 3-aminotriazol en 715 ml de ácido acético. Se añadieron 67,0 ml (64,1 g, 0,74 mmol) de acrilato de metilo y se sometió la mezcla a reflujo durante 3 horas. Se retiró el ácido acético a presión reducida y se trató el residuo con 280 ml de metanol. Se retiraron los residuos no disueltos mediante filtración y se retiró el metanol a presión reducida. Se separaron ambos isómeros mediante cromatografía en columna de preparación sobre sílice de fase directa (eluyente: una elución de gradiente de cloroformo/metanol 9/1 a cloroformo/etanol 2/1). Se aislaron 13,63 g de 4,5,6,7-tetrahidro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-5-on.

Se aislaron 9,25 g del otro isómero y se recristalizó dos veces a partir de agua. Finalmente, se obtuvieron 2,6 g del isómero (p.f. 276-80 °C).

Ejemplo de síntesis 8: síntesis de 6-metil-4,5,6,7-tetrahidro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-5-on (CEC-08)

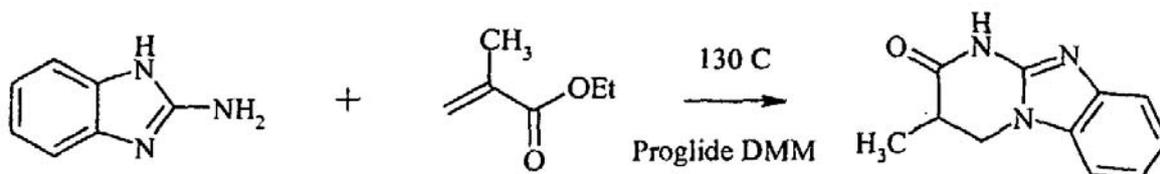


Se suspendieron 33,63 g (0,4 mol) de 3-amino-1H-1,2,4-triazol en 300 ml de acetona. Se añadieron 44,44 g (0,44 mol) de trietilamina y se enfrió la mezcla a 0 °C. Se añadieron gota a gota 33,63 g (0,44 mol) de cloruro de metacrililo durante 45 minutos, al tiempo que se mantuvo la temperatura en 0 °C. Se dejó continuar la reacción a 0 °C durante una hora. Se retiraron las sales precipitadas mediante filtración y se añadieron 10 ml de trietil amina al filtrado. Se sometió a reflujo durante 18 horas. Se retiraron los compuestos precipitados mediante filtración y se evaporó el disolvente a presión reducida. Se aisló 6-metil-4,5,6,7-tetrahidro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-5-on mediante cromatografía en columna de preparación sobre un sistema de Prochrom LC 80, usando 10 µm de sílice Kromasil C18 de 100 angstroms y MeOH y una disolución acuosa de 0,2 % (v/v) de trietilamina y ácido acético 0,5 %

(v/v) con una proporción de 42/58 como eluyente, a un caudal de 150 ml/min. Se aislaron 770 mg de 6-metil-4,5,6,7-tetrahydro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-5-on.

5 También se puede aislar el otro isómero como compuesto comparativo COMP-01 y se puede usar en los ejemplos comparativos.

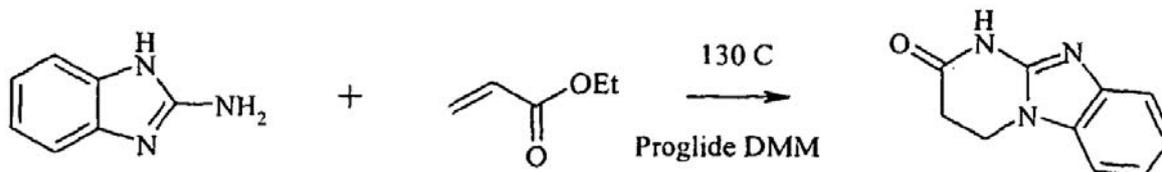
Ejemplo de síntesis 9: síntesis de 3,4-dihidro-3-metil-pirimidino[1,2-a]bencimidazol-2-(1H)-ona (CEC-09)



10 Se disolvieron 5,326 g (40 mmol) de 2-aminobencimidazol y 4,56 g (40 mmol) de metacrilato de etilo en 25 ml de Proglyde DMM. Se calentó la mezcla de reacción hasta 130 °C. Se dejó continuar la reacción durante 7 horas a 130 °C. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se añadió a 250 ml de éter butílico y metílico. Se aisló el 3,4-dihidro-3-metil-pirimidino[1,2-a]bencimidazol-2(1H)-ona mediante filtración y se recristalizó a partir de 1-metoxi-2-propanol. Se aislaron 2,7 g (33%) de 3,4-dihidro-3-metil-pirimidino[1,2-a]bencimidazol-2(1H)-ona (p.f. > 260° C)

15

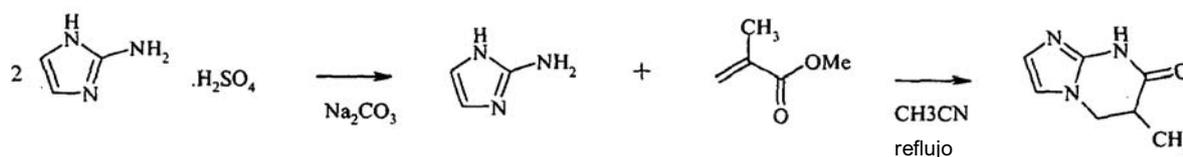
Ejemplo de síntesis 10: síntesis de 3,4-dihidro-pirimidino[1,2-a]bencimidazol-2-(1H)-ona (CEC-10)



20 Se disolvieron 5,32 g (40 mmol) de 2-aminobencimidazol y 4,00 g (40 mmol) de acrilato de etilo en 25 ml de Proglyde DMM. Se calentó la mezcla de reacción hasta 130 °C y se dejó continuar la reacción durante 6 horas a 130 °C. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. Tras reposar durante la noche, se cristalizó 3,4-dihidro-pirimidino[1,2-a]bencimidazol-2(1H)-ona a partir del medio y se aisló por medio de filtración. Se recristalizó 3,4-dihidro-pirimidino[1,2-a]bencimidazol-2(1H)-ona a partir de 1-metoxi-2-propanol. Se aislaron 4,1 g (54,7%) de 3,4-dihidro-pirimidino[1,2-a]bencimidazol-2(1H)-ona (p.f. > 260 °C).

25

Ejemplo de síntesis 11: síntesis de 3,4-dihidro-3-metil-pirimidino[1,2-a]imidazol-2-(1H)-ona (CEC-11)



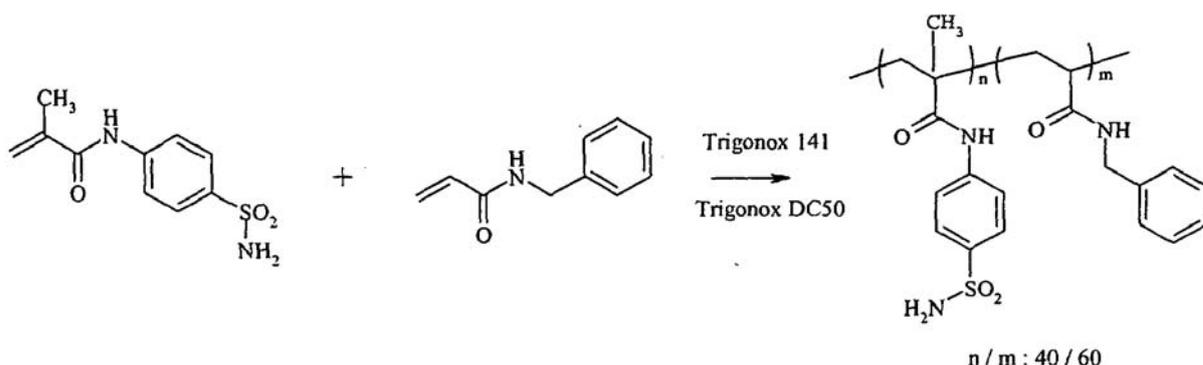
30 Se añadieron 22 g (83 mmol) de sulfato de 2-aminoimidazol a una disolución de 8,73 g (83 mmol) de Na₂CO₃ en 100 ml de agua. Se agitó al disolución durante 30 minutos y se evaporó a presión reducida. Se trató el residuo dos veces con 80 ml de metanol. Se juntaron las fracciones de metanol y se evaporó a presión reducida, dando lugar a 11,7 g de 2-aminoimidazol. Se añadieron 130 ml de acetonitrilo, 0,36 g de BHT y 33,2 g (0,332 mol) de metacrilato de metilo y se sometió la mezcla a reflujo durante 3 horas. Se retiró el disolvente a presión reducida tras enfriar hasta temperatura ambiente. Se trató el residuo con 25 ml de agua caliente. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se cristalizó 3,4-dihidro-3-metil-pirimidino[1,2-a]imidazol-2-(1H)-ona a partir del medio. Se recristalizó 3,4-dihidro-3-metil-pirimidino[1,2-a]imidazol-2-(1H)-ona a partir de 100 ml de 1-metoxi-2-propanol/acetato de isopropilo 1/1. Se aislaron 5,4 g (21 %) de 3,4-dihidro-3-metil-pirimidino[1,2-a]imidazol-2-(1H)-ona (p.f. 212 °C).

35

Síntesis de SA-aglutinantes SA-BINDER-01 y SA-BINDER-06

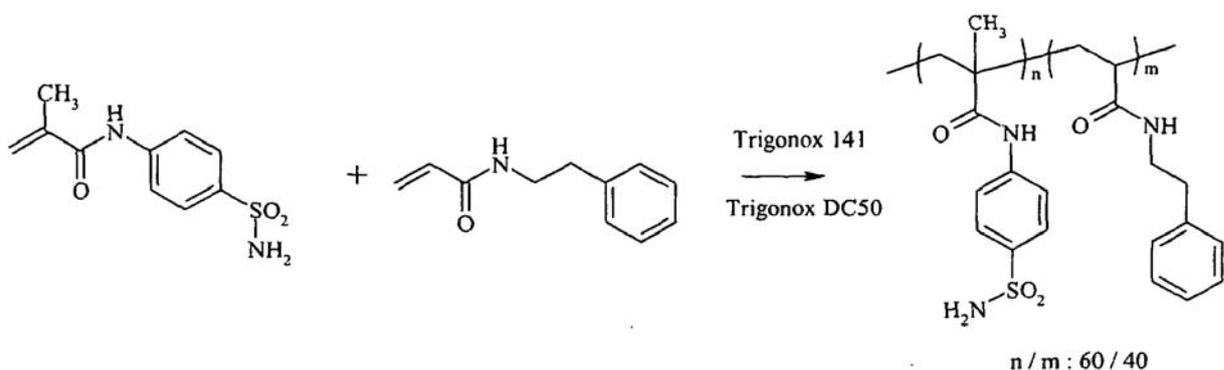
Se puede preparar fenetil acrilamida de acuerdo con Camail et al (European Polymer Journal (2000), 36(9), 1853-1863). La acril bencil amida se encuentra disponible comercialmente en Lancaster Synthesis. Se puede preparar 4-metacrilamidobencenosulfonamida de acuerdo con Hofmann et al. (Makromolekualre Chemie (1976), 177(6), 1791-813).

Síntesis de SA-BINDER 01:



10 Se añadieron 404,8 g de butirolactona a 76,9 g (0,32 mol) de 4-metacrilamidobencenosulfonamida y 77,4 g (0,48 mmol) de bencil acrilamida. Se lavó la mezcla con nitrógeno y se calentó a 140 °C, para disolver todos los monómeros. Se dejó enfriar la mezcla hasta 105 °C, tras la disolución completa de los monómeros. Se añadieron a la mezcla 0,93 ml de Trigonox DC50, seguido de la adición de 12,8 ml de una disolución de 3,7 ml de Trigonox 141 en 9,1 ml de butirolactona. Se calentó la mezcla de reacción hasta 140 °C y se añadieron 4,66 ml de Trigonox DC50 durante dos horas. Se dejó continuar la reacción durante dos horas a 140 °C. Se enfrió la mezcla hasta 120 °C y se añadieron 225 ml de 1-metoxi-2-propanol. Se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente. Se usó la disolución de aglutinante 1 como tal para la preparación de las disoluciones de revestimiento.

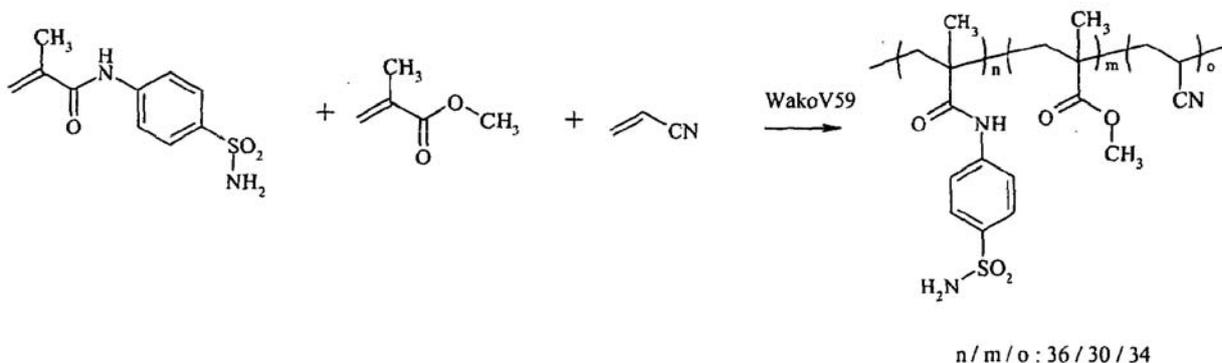
20 Síntesis de SA-BINDER 02:



25 Se añadieron 126,5 g de butirolactona a 36,04 g (0,15 mol) de 4-metacrilamidobencenosulfonamida y 17,52 g (0,1 mol) de fenetil acrilamida. Se lavó la mezcla con nitrógeno y se calentó a 140 °C, para disolver todos los monómeros. Se dejó enfriar la mezcla hasta 120 °C, tras la disolución completa de los monómeros. Se añadieron a la mezcla 0,291 ml de Trigonox DC50, seguido de la adición de una disolución de 1,16 de Trigonox 141 en 2,86 ml de butirolactona. Se añadió el Trigonox 141 de una vez. Se calentó la mezcla de reacción hasta 140 °C y se añadieron 1,457 ml de Trigonox DC50 durante dos horas. Se dejó continuar la reacción durante dos horas a 140 °C. Se enfrió la reacción hasta 120 °C y se añadieron 70,36 ml de 1-metoxi-2-propanol. Se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente. Se usó la disolución de aglutinante 2 como tal para la preparación de las disoluciones de revestimiento.

30

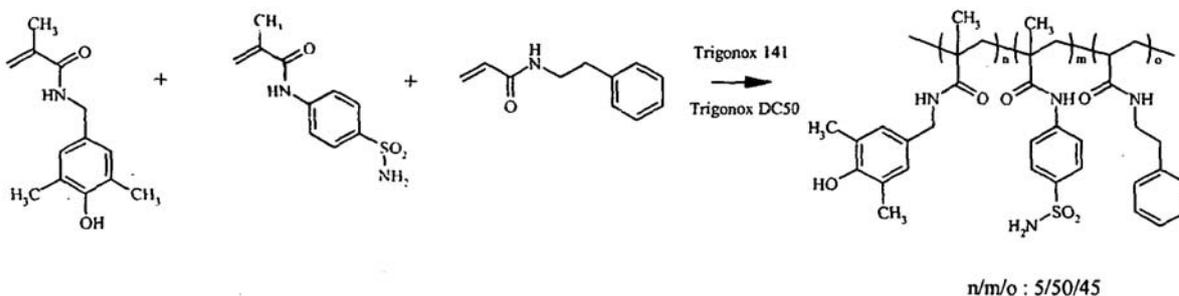
Síntesis de SA-BINDER 03:



- 5 Se disolvieron 9,64 g (40 mmol) de 4-metacrilamidobencenosulfonamida, 3,35 g (33,5 mmol) de metacrilato de metilo y 2,01 g (38 mmol) de acrilonitrilo en 29,6 g de dimetil acetamida. Se calentó la mezcla a 75 °C y se añadió una disolución de 0,54 g de Wako en 10,26 g de dimetilacetamida. Se añadió una disolución de 9,64 g (40 mmol) de 4-metacrilamidobencenosulfonamida, 3,35 g (33,5 mmol) de metacrilato de metilo, 2,01 g (38 mmol) de acrilonitrilo y 0,54 g de Wako V59 en 39,86 g de dimetil acetamida durante dos horas, el tiempo que se mantenía la temperatura en 75 °C. Tras completa la adición, se dejó continuar la reacción durante dos horas adicionales a 75 °C. Se añadieron 69,5 g de metanol y se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente. Se precipitó el aglutinante 3 en 2 l de agua, se agitó durante 30 minutos, se aisló mediante filtración y se secó.

Síntesis de SA-BINDER-04:

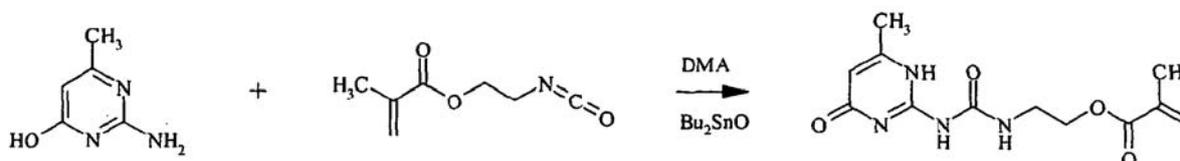
15



Se preparó N-[(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)metil]-2-metil-2-propanamida de acuerdo con DE 4126409 AI (Hoechst A.G.).

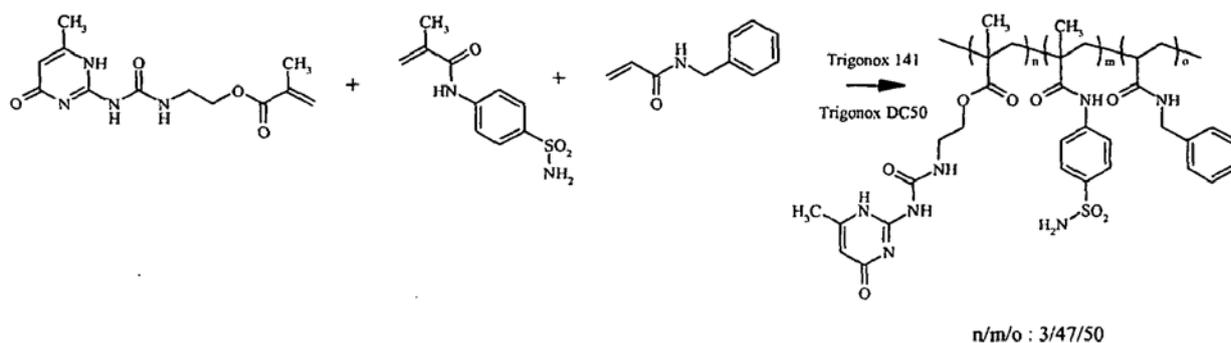
- 20 Se disolvieron 0,8 g (3,5 mmol) de N-[(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)metil]-2-metil-2-propanamida, 8,4 g (35 mmol) de 4-metilacrilamidobencenosulfonamida y 5,5 g (31,5 mmol) de fenil acrilamida en 31,4 ml de butirolactona a 140 °C y se lavó con nitrógeno. Se dejó enfriar la mezcla hasta 120 °C y se añadieron 65,5 mg de Trigonox DC50. Se añadió de una vez una disolución de 0,3 g de Trigonox 141 y 0,9 g de butirolactona para comenzar la polimerización. Se calentó la mezcla a 140 °C y se añadieron 0,328 g de Trigonox DC50 durante dos horas. Se dejó continuar a reacción durante dos horas a 140 °C. Se enfrió la reacción hasta 120 °C y se añadieron 19,6 ml de 1-metoxi-2-propanol. Se dejó enfriar la reacción hasta temperatura ambiente. Se usó la disolución de aglutinante 4 como tal para la preparación de disoluciones de revestimiento.

30 Síntesis del monómero de éster 2-[[[(1,4-dhidro-6-metil-4-oxo-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]etilico de ácido 2-metil-2-propanoico



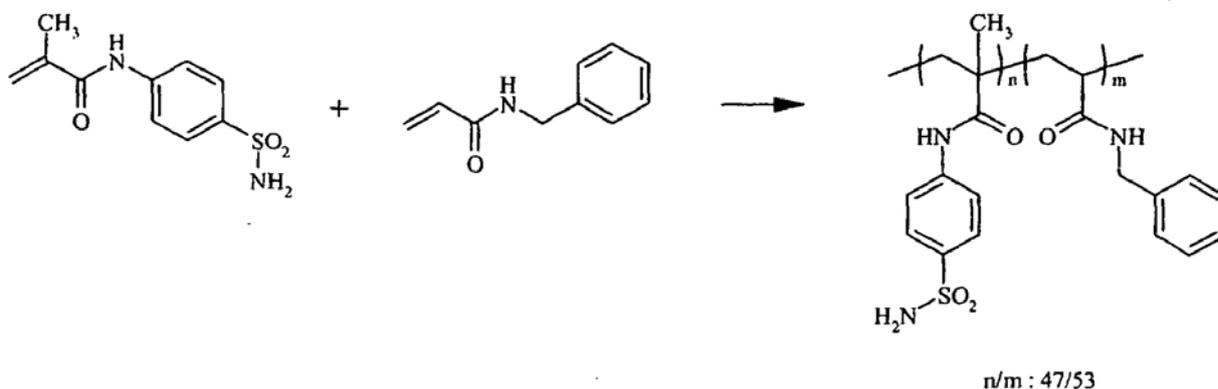
Se añadieron 37,5 g (0,3 mol) de 6-metilisocitosina, 55,8 g (0,36 mol) de metacrilato de 2-isocianatoetilo y 3,7 g (0,015 mmol) de óxido dibutilestaño a 400 ml de dimetilacetamida. Se añadieron 100 mg de BHT y se calentó la mezcla a 90 °C durante una hora. Se filtró la mezcla a 90 °C. Tras enfriar a temperatura ambiente el éster 2-[[[(1,4-dihidro-6-metil-4-oxo-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]etílico de ácido 2-metil-2-propanoico comenzó a cristalizar. Se agitó la mezcla durante dos horas y media. Se añadieron 500 ml de acetona y se aisló el éster 2-[[[(1,4-dihidro-6-metil-4-oxo-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]etílico de ácido 2-metil-2-propanoico mediante filtración. Se trató el éster 2-[[[(1,4-dihidro-6-metil-4-oxo-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]etílico de ácido 2-metil-2-propanoico con 500 ml de acetona, se aisló de nuevo mediante filtración y se secó. Se aislaron 68,6 g (82 %) del éster 2-[[[(1,4-dihidro-6-metil-4-oxo-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]etílico de ácido 2-metil-2-propanoico (p.f. 208 °C).

Síntesis del SA-BINDER-05:



Se disolvieron 0,6 g (2,1 mmol) de éster 2-[[[(1,4-dihidro-6-metil-4-oxo-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]etílico de ácido 2-metil-2-propanoico, 7,9 g (33 mmol) de 4-metacrilamidobencenosulfonamida y 5,6 g (35 mmol) de bencil acrilamida en 31,4 ml de butirolactona a 140 °C y se lavó con nitrógeno. Se dejó enfriar la mezcla hasta 120 °C y de añadieron 65,6 mg de Trigonox DC 50. Se añadió una disolución de 0,3 g de Trigonox 141 en 0,9 g de butirolactona de una vez para comenzar la polimerización. Se calentó la mezcla hasta 140 °C y se añadieron 0,328 g de Trigonox DC50 durante dos horas. Se dejó continuar la reacción durante dos horas a 140 °C. Se enfrió la reacción a 120 °C y se añadieron 19,6 ml de 1-metoxi-2-propanol. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. Se usó la disolución de aglutinante 5 como tal para la preparación de las disoluciones de revestimiento.

Síntesis de SA-BINDER-06:



Se disolvieron 7,95 g (33 mmol) de 4-metacrilamidobencenosulfonamida y 5,93 g (37 mmol) de bencil acrilamida en 35,4 g de γ -butirolactona a 140 °C. Se enfrió la mezcla de reacción hasta 110 °C. Se añadieron 80 μ l de Trigonox DC50, seguido inmediatamente de la adición de una disolución de 0,3 g de Trigonox 141 en 0,9 g de γ -butirolactona. Se calentó la mezcla a 140 °C y se añadieron 401 μ l de Trigonox DC50 durante 2 horas. Se dejó que la reacción continuara durante 2 horas a 140 °C. Se enfrió la mezcla de reacción a 120 °C y se añadieron 19,6 ml de 1-metoxi-2-propanol. Se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se usó la disolución de aglutinante 6 como tal para el revestimiento.

Determinación del peso molecular de los diferentes SA-aglutinantes:

Se determina el peso molecular de los SA-aglutinantes, de acuerdo con la presente invención, usando el método GPC. Se calibraron columnas GPC con estándar de poliestireno proporcionado por Polymer Labs. Se usó una

configuración de columna 2 x Mixed D proporcionado por Polymer labs. Se usó dimetil acetamida, que contenía 0,21 % (peso/peso) de LiCl y 0,63 % (peso/peso) de ácido acético como eluyente a un caudal de 1 ml/min y a una temperatura de columna de 40 °C. Se calculó la distribución de peso molecular usando un ajuste de calibración de cuarto orden.

5

Preparación del soporte litográfico S-01

Se desengrasó una hoja de aluminio de 0,30 mm de espesor mediante pulverización con una disolución acuosa que contenía 34 g/l de NaOH a 70 °C durante 6 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,6 segundos. Posteriormente se sometió a granulado electroquímico la hoja durante 8 segundos usando una corriente alterna en disolución acuosa que contenía 12,4 g/l de HCl, 9 g/l de iones SO_4^{2-} y 5 g/l de iones de Al^{3+} a una temperatura de 37 °C y una densidad de corriente de 120 A/dm² (densidad de carga de aproximadamente 960 C/dm²).

10

Posteriormente, se apagó la hoja de aluminio mediante ataque químico con una disolución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a 80 °C durante 5 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 4 segundos. Posteriormente, se sometió al hoja 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 (densidad de carga de 250 C/dm²), posteriormente se lavó con agua desmineralizada durante 7 segundos y se sometió a pos-tratamiento durante 4 segundos (mediante pulverización) con una disolución que contenía 2,2 g/l de poli(ácido vinilfosfónico) a 70 °C, se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,5 segundos y se secó a 120 °C durante 7 segundos.

15

20

Se caracterizó el soporte obtenido de este modo en cuanto a rugosidad superficial Ra de 0,5 – 0,65 µm (medido con un interferómetro NT1100) y un peso anódico de aproximadamente 3,0 g/m².

25

Preparación del soporte litográfico S-02

Se desengrasó una hoja de aluminio de 0,3 mm de espesor mediante pulverización con una disolución acuosa que contenía 34 g/l de NaOH a 70 °C durante 6 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,6 segundos. Posteriormente se sometió a granulado electroquímico la hoja durante 8 segundos usando una corriente alterna en disolución acuosa que contenía 15 g/l de HCl, 15 g/l de iones SO_4^{2-} y 5 g/l de iones de Al^{3+} a una temperatura de 37 °C y una densidad de corriente de aproximadamente 100 A/dm² (densidad de carga de aproximadamente 800 C/dm²). Posteriormente, se apagó la hoja de aluminio mediante ataque químico con una disolución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a 80 °C durante 5 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 4 segundos. Posteriormente, se sometió al hoja 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 33 A/dm² (densidad de carga de 330 C/dm²), posteriormente se lavó con agua desmineralizada durante 7 segundos y se sometió a pos-tratamiento durante 4 segundos (mediante pulverización) con una disolución que contenía 2,2 g/l de poli(ácido vinilfosfónico) a 70 °C, se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,5 segundos y se secó a 120 °C durante 7 segundos.

30

35

40

Se caracterizó el soporte obtenido de este modo en cuanto a rugosidad superficial Ra de 0,35 – 0,4 µm (medido con un interferómetro NT1100) y un peso anódico de aproximadamente 4,0 g/m².

45 Ejemplos de la invención 1 a 11 y ejemplos comparativos 1 a 3

Preparación de precursores de placa de impresión

Se produjeron los precursores de placa de impresión mediante revestimiento de una disolución de revestimiento sobre el soporte S-01 litográfico descrito anteriormente. La disolución de revestimiento contiene los ingredientes que se definen en la Tabla 1, disueltos en una mezcla de los siguientes disolventes: 18,5 % en volumen de tetrahidrofurano, 46,9 % en volumen de Dowanol PM que es 1-metoxi-2-propanol, disponible comercialmente en DOW CHEMICAL Company, y 34,6 % en volumen de gamma-butilolactona. Se aplicó el revestimiento con un espesor de revestimiento en húmedo de 20 µm y posteriormente se secó a 135 °C durante 3 minutos. La Tabla 1 y 2 indican la cantidad en peso de revestimiento seco en g/m² de cada uno de los ingredientes.

50

55

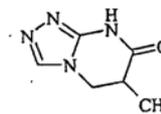
Tabla 1: Composición de revestimiento

INGREDIENTES	Cantidad en peso del revestimiento seco (en g/m ²)
SA-BINDER-01	0,810
SOO94 (1)	0,021
Violeta cristal (2)	0,012
Tegoglide 410 (3)	0,0017
un compuesto en una cantidad como se define en la Tabla 2	
(1) SOO94 es un colorante de cianina que absorbe IR, disponible comercialmente en FEW CHEMICALS; la estructura química de SOO94 es igual que IR-1 que tiene un contraión de tosilato.	
(2) Violeta cristal, disponible comercialmente en CIBA-GEIGY	
(3) TEGOGLIDE 410 es un copolímero de polisiloxano y poli(óxido de alquileo), disponible comercialmente en TEGO CHEMIE SERVICE GmbH.	

Tabla 2: Composición y resultados de los Ejemplos de la Invención 1 a 11 y Ejemplos Comparativos 1 a 3

Ejemplo N°.	Tipo de compuesto	Cantidad de compuesto (mmol/m ²)	Dilución de DEV-01 (%)**	OD _{min}	OD _{max}	ΔOD
Ejemplo comparativo 1	-	-	74,9	0,07	0,43	0,36
Ejemplo comparativo 2	COMP-01*	0,53	35,7	0,03	0,45	0,42
Ejemplo comparativo 3	COMP-01*	0,64	32,6	0,04	0,47	0,43
Ejemplo de la invención 1	CEC-08	0,53	45,5	0,03	0,55	0,52
Ejemplo de la invención 2	CEC-08	0,64	39,7	0,04	0,72	0,68
Ejemplo de la invención 3	CEC-03	0,39	66,1	0,05	0,69	0,64
Ejemplo de la invención 4	CEC-04	0,51	63,9	0,03	0,63	0,60
Ejemplo de la invención 5	CEC-06	0,45	54,6	0,04	0,55	0,51
Ejemplo de la invención 6	CEC-07	0,70	39,3	0,05	0,69	0,64
Ejemplo de la invención 7	CEC-09	0,48	56,9	0,05	0,55	0,50
Ejemplo de la invención 8	CEC-10	0,52	48,2	0,05	0,56	0,51
Ejemplo de la invención 9	CEC-11	0,64	53,5	0,03	0,63	0,60
Ejemplo de la invención 10	CEC-14	0,62	83,4	0,04	0,60	0,56
Ejemplo de la invención 11	CEC-26	0,30	96,5	0,05	0,62	0,57

* COMP-01 es un compuesto comparativo, que tiene la estructura de



** El valor de n en % significa la concentración de la disolución de desarrollo (tras la dilución) en porcentaje con respecto a DEV-01 no diluido (= 100 %) (por ejemplo 74,9 % significa que se diluye DEV-01 (= 100 %) 25,1 % con agua hasta una concentración de 74,9 %).

Tabla 3: Composición de la disolución de desarrollo DEV-01

INGREDIENTES	DEV-01 (g)
Glucosheptanoato de Na (1)	5
Metasilicato de Na (2)	102
Disolución de silicato de Na (3)	10
Variquat cc 9 NS (4)	0,044
Triton H-66 (5)	5,8
Synperonic T304 (6)	0,141
Agua hasta	1000
Conductividad, medida a 25 °C (mS/cm)	75,4
(1) Glucosheptanoato de Na es sal de glucosheptanoato de sodio (2) Metasilicato de Na es metasilicato de sodio pentahidratado, disponible comercialmente en SILMACO NV (3) La disolución de silicato de Na es una disolución (40 % en peso) de Sodium Water Glass 37/40, disponible comercialmente en CALDIC CHEMIE NV (4) Variquat cc 9NS es un tensioactivo catiónico, disponible comercialmente en GOLDSCHMIDT (5) Triton H-66 es un tensioactivo aniónico, disponible comercialmente en SEPULCHRE (6) Synperonic T304 es un co-polímero de bloques de poli(óxido de etileno) (=PEO) y poli(óxido de propileno) (=PPO) unido a etilendiamina (=EDA) en una proporción de EDA/PEO/PPO de 1/15/14 y que tiene un peso molecular medio de 1600, disponible comercialmente en UNIQEMA.	

Formación de imágenes

- 5 Se expusieron los precursores de placa de impresión con Creo Trendsetter 3244 (configurador de placa, marca comercial de CREO, Barnaby, Canadá), con una cabeza térmica de 20 W, operando a 150 rpm y con una densidad de energía de 140 mJ/cm².

Desarrollo de condiciones y resultados

- 10 Los precursores de la presente invención que se definen en la Tabla 1 y 2 exhiben un contraste litográfico mejorado tras el procesado, es decir, es necesario que la diferencia entre las densidad óptica de las zonas no expuestas (OD_{max}) y las zonas expuestas (OD_{min}, en lo sucesivo denominada "ΔOD" o "OD_{max}-OD_{min}", sea tan elevada como sea posible y es necesario que el OD_{min} sea lo más bajo posible con el fin de exhibir un elevado rendimiento de impresión y de evitar la acumulación de suciedad sobre la placa o el coloreado durante el proceso de impresión. Se midió la densidad óptica (OD) del revestimiento restante de la placa con un densitómetro GretagMacbeth D19C, disponible comercialmente en GretagMacbeth AG, con el soporte no revestido como referencia. Los precursores que se describen en los ejemplos presentan diferente composición y muestran diferentes valores cinéticos de disolución en la disolución de desarrollo alcalina. Con el fin de poder comparar los diferentes precursores resulta deseable que el comportamiento en disolución de estos diferentes precursores sea comparable y, por tanto, la fuerza de desarrollo, es decir, la cantidad de álcali en el revelador, se adapte para cada precursor con el fin de disponer de cinéticas de disolución comparables. Por tanto, se determinará la dilución de la disolución de desarrollo para cada precursor mediante el siguiente método.

25 Método para determinar la disolución de referencia del revelador

- 30 Se desarrolla la imagen expuesta al precursor sumergiendo el precursor en el revelador DEV-01, como se define en la Tabla 3, a una temperatura de 25 °C durante un tiempo de secado de 10 segundos y midiendo los valores de OD_{max} y OD_{min}. Se repite la etapa de procesado varias veces, diluyendo el revelador cada vez más y más con agua (por ejemplo, diluciones con un incremento de 5 ó 10 % en peso con agua). De este modo, el grado de dilución por el cual el valor de OD_{min} aumenta hasta que se obtiene un valor de OD, es igual a 40 % del valor de OD_{max}. En este momento de la dilución, la disolución de desarrollo se define como la disolución de referencia.

- 35 La imagen expuesta al precursor se desarrolla sumergiendo el precursor en esta disolución de referencia a una temperatura de 25 °C durante un tiempo de secado de 60 segundos, y los valores obtenidos de OD_{max} y OD_{min} en estas condiciones de procesado se indican en la Tabla 2.

- 40 De acuerdo con la presente invención, el contraste litográfico, definido en estas condiciones de procesado por medio de la diferencia entre la densidad óptica en las zonas no expuestas (OD_{max}) y en las zonas expuestas (OD_{min}), es de al menos 0,50, y el valor de OD_{min} en las zonas expuestas, como se ha definido anteriormente bajo estas condiciones de procesado, es como máximo 0,06.

Los resultados de la Tabla 2 demuestran que los precursores que comprenden un CEC de acuerdo con la presente invención exhiben un contraste litográfico mejorado de al menos 0,50 y un valor de OD_{min} de como máximo 0,06, en comparación con los ejemplos comparativos que no contienen un CEC de la presente invención.

5 Ejemplos de la invención 12 a 17 y ejemplo comparativo 4

Preparación de precursores de placa de impresión

Se produjeron los precursores de placa de impresión de la misma forma que se ha descrito anteriormente en la Tabla 1, con la excepción de que los compuestos añadidos se definen en la Tabla 4 en lugar de en la Tabla 2. La Tabla 4 muestra la composición de los Ejemplos de la Invención 12 a 17 y del Ejemplo Comparativo 4.

La disolución de desarrollo de referencia, con el fin de obtener cinéticas de disolución comparables para los diferentes precursores, se determina en este caso de distinta forma a como se ha descrito en el Ejemplo de la Invención 1. En lugar de diluir la disolución de desarrollo (hasta un valor tal que el OD_{min} que se obtenga sea igual a 40 % del valor de OD_{max}) como se ha explicado anteriormente, en este caso, la disolución de desarrollo DEV-02, que tiene una conductividad de 17·10⁻³ S/cm (en lo sucesivo denominada como "17 mS/cm") (véase composición de la Tabla 5) se concentra de forma progresiva añadiendo una disolución de 50 % en peso de KOH en pequeñas cantidades hasta que el precursor expuesto muestra un valor de OD_{min} de 40 % del valor de OD_{max}. La Tabla 4 indica la conductividad de la disolución de desarrollo de referencia, también denominada "RDS", tras concentración con KOH.

La imagen expuesta al precursor se desarrolla sumergiendo el precursor en esta disolución de referencia a una temperatura de 25 °C durante un tiempo de secado de 60 segundos, y la Tabla 4 muestra los valores obtenidos de OD_{max} y OD_{min} bajo estas condiciones de procesado.

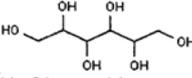
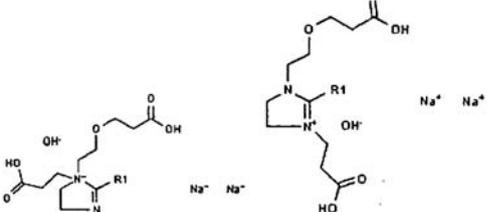
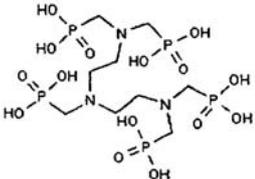
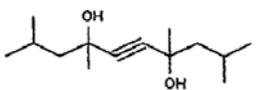
Tabla 4: Composición y resultados de los Ejemplos de la Invención 12 a 17 y Ejemplo Comparativo 4

Ejemplo Nº.	Tipo de compuesto	Cantidad de compuesto (mmol/m ²)	Conductividad de RDS (mS/cm)	OD _{min}	OD _{max}	ΔOD
Ejemplo comparativo 4	-	-	5305	0,09	0,61	0,52
Ejemplo de la invención 12	CEC-03	0,30	52,2	0,05	0,67	0,62
Ejemplo de la invención 13	CEC-03	0,40	49,9	0,06	0,71	0,65
Ejemplo de la invención 14	CEC-04	0,30	49,0	0,04	0,67	0,63
Ejemplo de la invención 15	CEC-04	0,40	46,6	0,04	0,72	0,68
Ejemplo de la invención 16	CEC-06	0,30	47,2	0,05	0,58	0,53
Ejemplo de la invención 17	CEC-06	0,40	42,7	0,06	0,66	0,60

Tabla 5: Composición de la disolución de desarrollo DEV-02

INGREDIENTES	DEV-02 (g)
Sorbitol (1)	67,3
Citrato-K (2)	12,75
Mackam 2CSF (3)	0,3
Synperonic T304 (4)	1,025
Dequest 2060S (5)	0,11
Surfynol 104H (6)	0,17
KOH (disolución acuosa 50 % en peso)	5,24
Agua hasta	1000

(continuación)

INGREDIENTES	DEV-02 (g)
Conductividad, medida a 25 °C (mS/cm)	17
<p>(1) Sorbitol presenta la estructura de en ROQUETTE FRERES SA disponible comercialmente</p>  <p>(2) Citrato-K representa citrato de tri-potasio monohidratado, disponible comercialmente en MERCK</p> <p>(3) Mackam 2CSF presenta la estructura de CALDIC CHEMIE NV disponible comercialmente</p>  <p>(4) Synperonic T304 es un co-polímero de bloques de poli(óxido de etileno) (=PEO) y poli(óxido de propileno) (=PPO) unido a etilendiamina (=EDA) con una proporción de EDA/PEO/PPO de 1/15/14 y que tiene un peso molecular medio de 1600, disponible comercialmente como UNIQEMA</p>  <p>(5) Dequest 2060S presenta la estructura de MONSANTO SOLUTIA EUROPE disponible comercialmente.</p> <p>(6) Surfynol 104H es un tensioactivo que tiene la estructura de KEYSER & MACKAY disponible comercialmente, suministrado por AIR PRODUCT & CHEMICALS.</p> 	

Formación de imágenes

- 5 Se exponen los precursores de placa de impresión de la misma forma que se ha descrito anteriormente en el Ejemplo de la Invención 1.

Condiciones de desarrollo y resultados

- 10 Se desarrollan los precursores de la misma forma que se ha descrito anteriormente para el Ejemplo de la Invención 1, con la excepción de que la disolución de desarrollo de referencia es DEV-02 concentrado como se ha definido en la Tabla 5. La Tabla 4 recoge los resultados.
- 15 Los resultados de la Tabla 4 demuestran que los precursores que comprenden un CEC de acuerdo con la presente invención exhiben un contraste litográfico mejorado de al menos 0,50 y un valor OD_{min} de como máximo 0,06, en comparación con el ejemplo comparativo que no contiene CEC de la presente invención.

Ejemplos de la invención 18 a 21 y ejemplos comparativos 5 y 6**Preparación de precursores de placa de impresión**

- 5 Se produjeron precursores de placa de impresión de la misma forma que se ha descrito anteriormente en la Tabla 1, con la excepción de que se usó el aglutinante SA-BINDER-02 en lugar del SA-BINDER-01 de la Tabla 1, se usó una mezcla de 53 % en volumen de tetrahidrofurano, 20 % en volumen de Dowanol PM y 27 % en volumen de gamma-butirolactona en lugar de la mezcla de disolvente que se definió en el Ejemplo de la Invención 1 y que los compuestos se añaden como se define en la Tabla 6 en lugar de en la Tabla 2. La Tabla 6 muestra la composición de los Ejemplos de la Invención 18 a 21 y de los Ejemplos Comparativos 5 y 6.

Los precursores de placa de impresión se exponen de igual forma que se ha descrito anteriormente en el Ejemplo de la Invención 1.

- 15 Se desarrollan los precursores con RDS de la misma forma que se ha descrito anteriormente para el Ejemplo de la Invención 12. Los resultados se recogen en la Tabla 6.

Tabla 6: Composición y resultados de los Ejemplos de la Invención 18 a 21 y de los Ejemplos Comparativos 5 y 6

Ejemplo N°	Tipo de compuesto	Cantidad de compuesto (mmol/m ²)	Conductividad de RDS (mS/cm)	OD _{min}	OD _{max}	ΔOD
Ejemplo Comparativo 5	-	-	40,3	0,13	0,69	0,56
Ejemplo Comparativo 6	COMP-01	1,06	25,9	0,04	0,32	0,28
Ejemplo de la Invención 18	CEC-03	0,66	34,9	0,06	0,61	0,55
Ejemplo de la Invención 19	CEC-04	0,85	28,8	0,01	0,81	0,80
Ejemplo de la Invención 20	CEC-11	0,86	29,4	0,06	0,79	0,73
Ejemplo de la Invención 21	CEC-11	1,07	27,1	0,03	0,78	0,75

*véase Tabla 2

- 20 Los resultados de la Tabla 6 demuestran que los precursores que comprenden CEC de acuerdo con la presente invención exhiben un contraste litográfico mejorado de al menos 0,50 y un valor OD_{min} de como máximo 0,06, en comparación con el ejemplo comparativo que no contiene el CEC de la presente invención.

Ejemplo de la Invención 22 y Ejemplo Comparativo 7

- 25 **Preparación de precursores de placa de impresión**

Se produjeron los precursores de placa de impresión de la misma forma que se ha descrito anteriormente en la Tabla 1, con la excepción de que se usó el aglutinante SA-BINDER-04 en lugar de SA-BINDER-01 en la Tabla 1, que se usó una mezcla de 53 % en volumen de tetrahidrofurano, 20 % en volumen de Dowanol PM y 27 % en volumen de gamma-butirolactona en lugar de la mezcla de disolvente definida en el Ejemplo de la Invención 1, que se añadió el compuesto CEC-11 como se ha definido en la Tabla 7 en lugar de la Tabla 2 y que se usó el soporte S-02 en lugar de S-01. La Tabla 7 muestra la composición del Ejemplo de la Invención 22 y del Ejemplo Comparativo 7.

Los precursores de placa de impresión se exponen de igual forma que se ha descrito anteriormente en el Ejemplo de la Invención 1.

- Se desarrollan los precursores con RDS de la misma forma que se ha descrito anteriormente para el Ejemplo de la Invención 12. Los resultados se recogen en la Tabla 7.

Tabla 7: Composición y resultados del Ejemplo de la Invención 22 y del Ejemplo Comparativo 7

Ejemplo N°	Tipo de compuesto	Cantidad de compuesto (mmol/m ²)	Conductividad de RDS (mS/cm)	OD _{min}	OD _{max}	ΔOD
Ejemplo Comparativo 7	-	-	46,2	0,14	0,74	0,60
Ejemplo de la Invención 22	CEC-11	0,86	35,2	0,04	0,85	0,81

Los resultados de la Tabla 7 demuestran que los precursores que comprenden CEC de acuerdo con la presente invención exhiben un contraste litográfico mejorado de al menos 0,50 y un valor de OD_{min} de como máximo 0,06, en comparación con el ejemplo comparativo que no contiene el CEC de la presente invención.

Ejemplo de la Invención 23 y Ejemplo Comparativo 8

Preparación de precursores de placa de impresión

Se produjeron los precursores de placa de impresión de la misma forma que se ha descrito anteriormente en la Tabla 1, con la excepción de que se usó el aglutinante SA-BINDER-05 en lugar de SA-BINDER-01 en la Tabla 1, que se usó una mezcla de 53 % en volumen de tetrahidrofurano, 20 % en volumen de Dowanol PM y 27 % en volumen de gamma-butirolactona en lugar de la mezcla de disolvente definida en el Ejemplo de la Invención 1, que se añadió el compuesto CEC-11 como se define en la Tabla 8 en lugar de la Tabla 2 y que se usó el soporte S-02 en lugar de S-01. La Tabla 8 muestra la composición del Ejemplo de la Invención 23 y del Ejemplo Comparativo 8.

Los precursores de placa de impresión se exponen de igual forma que se ha descrito anteriormente en el Ejemplo de la Invención 1.

Se desarrollan los precursores con RDS de la misma forma que se ha descrito anteriormente para el Ejemplo de la Invención 12. Los resultados se recogen en la Tabla 8.

Tabla 8: Composición y resultados del Ejemplo de la Invención 23 y del Ejemplo Comparativo 8

Ejemplo N°	Tipo de compuesto	Cantidad de compuesto ($mmol/m^2$)	Conductividad de RDS (mS/cm)	OD_{min}	OD_{max}	ΔOD
Ejemplo Comparativo 8	-	-	39,3	0,11	0,61	0,50
Ejemplo de la Invención 23	CEC-11	0,86	27,6	0,04	0,81	0,77

Los resultados de la Tabla 8 demuestran que los precursores que comprenden CEC de acuerdo con la presente invención exhiben un contraste litográfico mejorado de al menos 0,50 y un valor de OD_{min} de como máximo 0,06, en comparación con el ejemplo comparativo que no contiene el CEC de la presente invención.

Ejemplos de la Invención 24 y 25 y Ejemplo Comparativo 9

Preparación de los precursores de placa de impresión

Se produjeron los precursores de placa de impresión de la misma forma que se ha descrito anteriormente en la Tabla 1, con la excepción de que se usó el aglutinante SA-BINDER-06 en lugar de SA-BINDER-01 en la Tabla 1, que se usó una mezcla de 53 % en volumen de tetrahidrofurano, 20 % en volumen de Dowanol PM y 27 % en volumen de gamma-butirolactona en lugar de la mezcla de disolvente definida en el Ejemplo de la Invención 1, que se añadió el compuesto CEC-11 como se define en la Tabla 9 en lugar de la Tabla 2 y que se usó el soporte S-02 en lugar de S-01. La Tabla 9 muestra la composición de los Ejemplos de la Invención 24 y 25 y del Ejemplo Comparativo 9.

Los precursores de placa de impresión se exponen de igual forma que se ha descrito anteriormente en el Ejemplo de la Invención 1.

Se desarrollan los precursores con RDS de la misma forma que se ha descrito anteriormente para el Ejemplo de la Invención 12. Los resultados se recogen en la Tabla 9.

Tabla 9: Composición y resultados de los Ejemplos de la Invención 24 y 25 y del Ejemplo Comparativo 9

Ejemplo N°	Tipo de compuesto	Cantidad de compuesto ($mmol/m^2$)	Conductividad de RDS (mS/cm)	OD_{min}	OD_{max}	ΔOD
Ejemplo Comparativo 9	-	-	45,2	0,06	0,53	0,47
Ejemplo de la Invención 24	CEC-11	0,12	45,2	0,05	0,56	0,51
Ejemplo de la Invención 25	CEC-11	0,60	37,8	0,06	0,77	0,71

Los resultados de la Tabla 9 demuestran que los precursores que comprenden CEC de acuerdo con la presente invención exhiben un contraste litográfico mejorado de al menos 0,50 y un valor de OD_{min} de como máximo 0,06, en comparación con el ejemplo comparativo que no contiene el CEC de la presente invención.

5

Ejemplos de la Invención 26 a 30 y Ejemplo Comparativo 10

Preparación de los precursores de placa de impresión

Se produjeron precursores de placa de impresión que comprenden dos capas y se hizo aplicando una primera capa de revestimiento como se define en la Tabla 1 sobre el soporte litográfico descrito anteriormente S-01 o S-02 como se especifica en la Tabla 10, con la excepción de que se usó el aglutinante SA-BINDER-03 en lugar de SA-BINDER-01 y que no se añadió otro compuesto a la disolución de revestimiento. La disolución contiene los otros ingredientes que se definen en la Tabla 1, disueltos en una mezcla de 35,3 % en volumen de 2-butanona, 41,5 % en volumen de Dowanol PM y 23,2 % en volumen de gamma-butirolactona. Se aplicó el revestimiento con un espesor de revestimiento en húmedo de 20 μm y posteriormente se secó a 135 °C durante 3 minutos. La cantidad de peso de revestimiento seco en g/m^2 de cada uno de los ingredientes es la misma o corresponde con los valores de la Tabla 1.

Sobre la primera capa revestida, se aplicó una segunda capa que tenía la composición definida en la Tabla 1 y en la Tabla 10, con la excepción de que se usó SA-BINDER-02 en lugar de SA-BINDER-01 y que el compuesto se añadió a la disolución de revestimiento como se define en la Tabla 10. La disolución de revestimiento contiene los ingredientes de la Tabla 1 y 10, disueltos en una mezcla de 53 % en volumen de tetrahidrofurano, 20 % en volumen de Dowanol PM y 27 % en volumen de gamma-butirolactona. Se aplicó el revestimiento con un espesor de revestimiento húmedo de 16 μm y posteriormente se secó a 135 °C durante 3 minutos. La cantidad de peso de revestimiento seco en g/m^2 de cada uno de los ingredientes es la misma o corresponde con los valores de la Tabla 1.

Los precursores de placa de impresión se exponen de igual forma que se ha descrito anteriormente en el Ejemplo de la Invención 1.

Se desarrollan los precursores con RDS de la misma forma que se ha descrito anteriormente para el Ejemplo de la Invención 12. Los resultados se recogen en la Tabla 10.

Tabla 10: Composición y resultados de los Ejemplos de la Invención 26 y 27

Ejemplo Nº	Tipo de soporte	Tipo CEC	Cantidad de compuesto (mmol/m^2)	Conductividad de RDS (mS/cm)	OD_{min}	OD_{max}	ΔOD
Ejemplo Comparativo 10	S-02	-	-	58,8	0,02	0,07	0,05
Ejemplo de la Invención 26	S-02	CEC-07	1,17	33,7	0,02	1,19	1,17
Ejemplo de la Invención 27	S-02	CEC-07	1,76	33,3	0,02	1,13	1,11
Ejemplo de la Invención 28	S-01	CEC-08	1,06	40,5	0,0	0,83	0,83
Ejemplo de la Invención 29	S-01	CEC-08	1,60	31,5	0,0	0,99	0,99
Ejemplo de la Invención 30	S-02	CEC-12	1,10	31,4	0,02	0,64	0,62

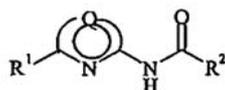
Los resultados de la Tabla 10 demuestran que los precursores que comprenden CEC de acuerdo con la presente invención exhiben un contraste litográfico mejorado de al menos 0,50 y un valor de OD_{min} de como máximo 0,06, en comparación con el ejemplo comparativo que no contiene el CEC de la presente invención.

40

REIVINDICACIONES

1. Un precursor de placa de impresión litográfica que comprende un soporte que tiene una superficie hidrófila o que se proporciona con una capa hidrófila, y un revestimiento sobre la misma, comprendiendo dicho revestimiento un agente de absorción IR y un compuesto mejorador de contraste y un aglutinante, **que se caracteriza por que** dicho compuesto mejorador de contraste presenta la fórmula I:

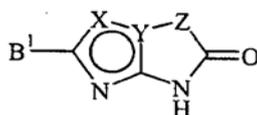
(Fórmula I)



- en la que
- 10 R¹ representa hidrógeno, un grupo alquilo sustituido de manera opcional, alqueniilo, alquinilo, arilo, alcarilo, aralquilo o heteroarilo, halógeno, -NR⁴R⁵, -CO-NR⁴R⁵, -SO₂NR⁴R⁵, -COR⁶, -CN, -NO₂, -COOR⁶, -OR³, SR³, -SOR³, -SO₂R⁶, -SO₃R⁶, -PO₄R⁴R⁵, -PO₃R⁴R⁵, -NR⁶-CO-NR⁴R⁵, -O-COOR⁶, -NR⁴-COOR⁵, -NR⁴-CO-R⁵ o un grupo fosforamidato;
- R² representa un hidrógeno, un grupo alquilo sustituido de manera opcional, alqueniilo, alquinilo, arilo, alcarilo, aralquilo o heteroarilo, halógeno, -SO₂NR⁴R⁵, -CN, -NO₂, -SOR³, -SO₂R⁶, -SO₃R⁶, -PO₄R⁴R⁵, -PO₃R⁴R⁵ o un grupo fosforamidato;
- 15 R³ representa un grupo alquilo sustituido de manera opcional, alqueniilo, alquinilo, arilo, alcarilo, aralquilo o heteroarilo;
- R⁴, R⁵ y R⁶ representan de manera independiente hidrógeno o uno de los grupos que se han definido para R³, o en los que dos grupos que se escogen entre R⁴, R⁵ y R⁶ representan juntos los átomos necesarios para formar un anillo;
- 20 Q representa uno de los siguientes grupos para formar un anillo heteroaromático de 6 miembros sustituido de manera opcional, escogiéndose dichos grupos entre *-C(T²)-N-N-*, *-N-N-C(T²)-*, *-N-C(T²)-C(T³)-*, *-C(T²)-N-C(T³)-*, *-C(T²)-C(T³)-C(T⁴)-*, *-C(T²)-C(T¹)-N-*, *-N-C(T¹)-N-*, *-N-C(T¹)-N-*, *-N-N-N-*, o
- Q representa uno de los grupos siguientes para formar un anillo heteroaromático de 5 miembros sustituido de manera opcional, escogiéndose dichos grupos entre *-C(T¹)-N(T²)-*, *-C(T²)-S-*, *-C(T²)-O-*, *-N-N(T²)-*, *-N-S-*, *-N-O-*, *-N(T²)-C(T³)-*, *-S-N- o *-O-N-*, en las que
- 25 * indica el sitio de enlace al átomo de carbono entre los dos átomos de nitrógeno y ** indica el sitio de enlace al átomo de carbono sustituido por R¹;
- el símbolo "O" en el medio del anillo que comprende Q representa los electrones-pi necesarios para el anillo aromático;
- 30 T¹ representa uno de los grupos que se han definido para R¹;
- T², T³ y T⁴ representan de forma independiente uno de los grupos que se han definido para R²; o
- en el que uno de los grupos T¹, T², T³ o T⁴ junto con uno de los grupos R¹ comprende los átomos necesarios para formar un anillo; o en el que uno de los grupos de T¹, T², T³ o T⁴ junto con uno de los grupos de R² comprende los átomos necesarios para formar un anillo; o
- 35 en el que dos grupos, que se escogen entre T¹, T², T³ o T⁴ comprenden los átomos necesarios para formar un anillo.

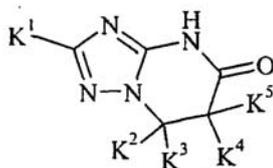
2. El precursor de placa de impresión litográfica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto mejorador de contraste presenta la estructura de la fórmula III

(Fórmula III)



- 40 en la que
- Y representa un átomo de nitrógeno o un átomo de carbono;
- X representa los átomos necesarios para formar un anillo heteroaromático de cinco o seis miembros sustituido de manera opcional;
- 45 Z representa los átomos necesarios para formar un anillo de cinco a ocho miembros sustituido de manera opcional;
- B¹ representa uno de los grupos como se define en la fórmula I para R¹; y
- el símbolo "O" en el medio del anillo que comprende X e Y representa el número de electrones-pi necesario para el anillo aromático.
3. El precursor de placa de impresión litográfica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto mejorador de contraste presenta la estructura de la fórmula IV
- 50

(Fórmula IV)



en la que

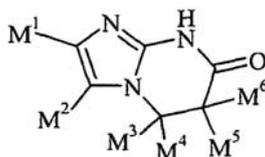
K¹ representa uno de los grupos que se definen en la fórmula I para R¹; y

5 K² a K⁵ representa de forma independiente hidrógeno, -NR⁴R⁵, -CO-NR⁴R⁵, -COR⁶, -COOR⁶, -OR³, -NR⁶-CO-NR⁴R⁵, NR⁴COOR⁵, -NR⁴-CO-R⁵ en las que R³, R⁴, R⁵ y R⁶ representan los grupos que se definen en la fórmula I para R³, R⁴, R⁵ y R⁶; o

en la que dos grupos, escogidos entre K², K³, K⁴ y K⁵, representan juntos los átomos necesarios para formar un anillo.

10 4. El precursor de placa de impresión litográfica de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto mejorador de contraste presente la estructura de la fórmula V

(Fórmula V)



en la que

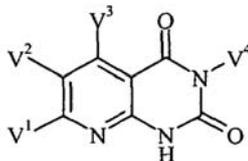
M¹ representa uno de los grupos que se han definido en la fórmula I para R¹; y

15 M² a M⁶ representa de manera independiente hidrógeno, -NR⁴R⁵, -CO-NR⁴R⁵, -COR⁶, -COOR⁶, -OR³, -NR⁶-CO-NR⁴R⁵, NR⁴R⁵, NR⁴-COOR⁵, -NR⁴-CO-R⁵ en las que R³, R⁴, R⁵ y R⁶ representan los grupos que se definen en la fórmula I para R³, R⁴, R⁵ y R⁶; o en la que M¹ y M² juntos representan los átomos necesarios para formar un anillo; o

en la que dos grupos, escogidos de M² a M⁶, representan juntos los átomos necesarios para formar un anillo.

20 5. El precursor de placa de impresión litográfica de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto mejorador de contraste presenta la estructura de la fórmula VI

(Fórmula VI)



en la que

25 V¹ representa uno de los grupos que se han definido en la fórmula I para R¹; y

V² y V³ representan de manera independiente hidrógeno o uno de los grupos que se definen en la fórmula I para R³; y

V⁴ representa un hidrógeno o uno de los grupos que se ha definido en la fórmula I para R³; o

30 en la que dos grupos, escogidos entre V¹ a V³, representan juntos los átomos necesarios para formar un anillo.

6. El precursor de placa de impresión litográfica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho aglutinante es un polímero que comprende un grupo sulfonamida.

35 7. El precursor de placa de impresión litográfica de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho grupo sulfonamida se encuentra presente en la cadena lateral de dicho polímero.

8. El precursor de placa de impresión litográfica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho aglutinante es un polímero que comprende un compuesto mejorador de contraste presente en la cadena lateral de dicho polímero.

40 9. El precursor de placa de impresión litográfica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho aglutinante es

una resina fenólica.

- 5 10. El precursor de placa de impresión litográfica que comprende un soporte que tiene una superficie hidrófila o que se proporciona con una capa hidrófila, y un revestimiento sobre la misma, comprendiendo dicho revestimiento un agente de absorción IR y un compuesto mejorador de contraste y un aglutinante, **que se caracteriza por que** dicho compuesto mejorador de contraste, que presenta la estructura de la fórmula I como se define en la reivindicación 1, se encuentra enlazado a un polímero por medio de unión química formada entre al menos un átomo de un grupo que se escoge entre R^1 , R^2 y T a T^4 , y al menos un átomo de dicho polímero.
- 10 11. El precursor de placa de impresión litográfica de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicho compuesto mejorador de contraste se encuentra químicamente unido a dicha cadena lateral de dicho polímero, en el que dicha unión química está formada entre al menos un átomo de un grupo que se escoge entre R^1 , R^2 y T^1 a T^4 , y al menos un átomo de la cadena lateral de dicho polímero, opcionalmente por medio de un grupo de enlace L entre dicha cadena lateral y dicho compuesto mejorador de contraste.