

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 535**

51 Int. Cl.:
B41C 1/10 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09163076 .4**
96 Fecha de presentación: **18.06.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2263874**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.12.2010**

54 Título: **Precursor de plancha de impresión litográfica**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.05.2012

73 Titular/es:
Agfa Graphics N.V.
Septestraat 27
2640 Mortsel

72 Inventor/es:
André, Xavier;
Moriamé, Philippe y
Van Aert, Hubertus

74 Agente/Representante:
Temiño Cenicerros, Ignacio

ES 2 381 535 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 plancha de impresión litográfica.

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención hace referencia a un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende un compuesto que contiene un grupo benzoxazina.

10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Las prensas de impresión litográfica emplean lo que se denomina una matriz de impresión, como una plancha de impresión, que se monta sobre un cilindro de la prensa de impresión. La matriz lleva una imagen litográfica sobre su superficie y permite obtener una copia impresa al aplicar tinta a dicha imagen y, posteriormente, transferir la tinta desde la matriz hasta un material receptor, que suele ser papel. En la impresión litográfica convencional, denominada "en húmedo", la tinta y una solución de mojado acuosa (también denominada líquido humectante) se suministran a la imagen litográfica, que consiste en áreas oleófilas (o hidrófobas, es decir, que aceptan la tinta y repelen el agua) y en áreas hidrófilas (u oleófilas, es decir, que aceptan el agua y repelen la tinta). En la denominada impresión "driográfica", la imagen litográfica consiste en áreas que aceptan la tinta y áreas que no aceptan la tinta (que repelen la tinta) y durante la impresión driográfica solo se suministra tinta a la matriz.

Las matrices de impresión suelen obtenerse mediante la exposición a modo de imagen y el procesado de un material formador de imagen denominado precursor de plancha. Además de las conocidas planchas fotosensibles, denominadas planchas presensibilizadas, las cuales resultan adecuadas para la exposición por contacto a UV a través de una máscara de película, a finales de la década de 1990 también se popularizaron los precursores de plancha de impresión termosensibles. Estos materiales térmicos aportan una estabilidad a la luz del día y son utilizados especialmente en el método denominado ordenador a plancha, en virtud del cual el precursor de plancha se expone directamente, es decir, sin necesidad de usar una máscara de película. El material se expone a calor o a luz infrarroja y el calor generado desencadena un proceso (físico-)químico, como la ablación, la polimerización, la insolubilización por reticulación de un polímero, la solubilización inducida por calor o la coagulación de partículas de látex de polímero termoplástico.

Las planchas térmicas más populares forman una imagen mediante una diferencia de solubilidad inducida por calor en un revelador alcalino entre las áreas expuestas y no expuestas del recubrimiento. El recubrimiento normalmente comprende un aglutinante oleófilo, como una resina fenólica, cuyo índice de solubilidad en el revelador se reduce (proceso negativo) o se aumenta (proceso positivo), mediante la exposición a modo de imagen. Durante el procesado, el diferencial de solubilidad conlleva la eliminación de las áreas del recubrimiento sin imagen (no impresoras), revelando de este modo el soporte hidrófilo, al mismo tiempo que las áreas de imagen del recubrimiento (impresoras) permanecen sobre el soporte. Algunos ejemplos típicos de estas planchas se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 625 728, 823 327, 825 927, 864 420, 894 622 y 901 902. Las realizaciones del tipo negativo de dichos materiales térmicos requieren a menudo una etapa de precalentamiento entre la exposición y el revelado, tal y como se describe, por ejemplo, en EP-A 625 728.

El documento EP 1 826 001 describe un precursor de plancha de impresión litográfica de proceso positivo termosensible que incluye un recubrimiento termosensible que a su vez incluye un agente absorbente de infrarrojos, una resina fenólica y un polímero soluble en álcali que comprende una unidad monomérica que posee un grupo sulfonamida.

El documento EP 1 621 338 describe un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende un soporte y una capa registradora de imagen que contiene un generador de ácido y un compuesto espiro-pirano o un compuesto espiro-oxazina.

Antes, durante y después de la etapa de impresión, la plancha de impresión litográfica suele tratarse con varios líquidos, como por ejemplo, tinta y soluciones de mojado o líquidos de tratado para mejorar aún más las propiedades litográficas de las áreas de imagen y las áreas sin imagen. La tinta y las soluciones de mojado pueden atacar el recubrimiento y reducir la calidad litográfica y/o el ciclo de prensa. Asimismo, es muy importante que el recubrimiento sea lo suficientemente resistente frente a la aplicación de diversos líquidos de tratado, es decir, que posea una alta resistencia química. Por otro lado, las planchas de impresión son susceptibles de daños provocados por fuerzas mecánicas aplicadas sobre la superficie del recubrimiento durante, por ejemplo, el transporte automático, la manipulación mecánica, la manipulación manual y/o la impresión. Los daños mecánicos pueden provocar una reducción de la calidad de la impresión, debido a la destrucción de la superficie del recubrimiento de la plancha de impresión y/o a la reducción del ciclo de prensa.

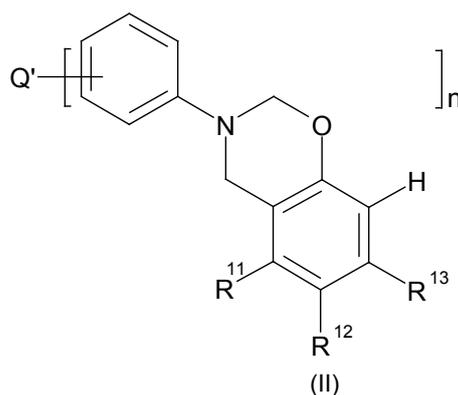
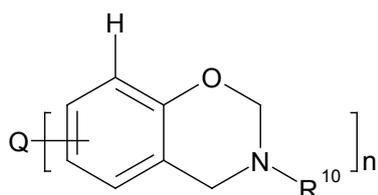
65 **RESUMEN DE LA INVENCION**

Un objeto de la presente invención es proporcionar una plancha de impresión litográfica positiva con alta resistencia

química y/o con alta resistencia mecánica.

Una alta resistencia química implica que el recubrimiento no se ve afectado, o no se ve afectado sustancialmente, por líquidos de impresión como tintas, por ejemplo una tinta UV, una solución de mojado o limpiadores para planchas o mantillas. Una alta resistencia mecánica implica que la plancha de impresión está protegida frente a daños mecánicos ocurridos durante la manipulación y/o impresión de la plancha.

El objeto de la presente invención se realiza de la forma descrita en la reivindicación 1, es decir, mediante un precursor de plancha de impresión litográfica que comprende, sobre un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto de una capa hidrófila, un recubrimiento termosensible y/o fotosensible que incluye un agente absorbente de rayos infrarrojos y un compuesto que incluye un grupo benzoxazina. El compuesto que incluye un grupo benzoxazina es preferiblemente una resina soluble en álcali o un compuesto representado por las siguientes estructuras (I) o (II):



(I)

(II)

en las que

Q y Q' representan independientemente un grupo alquilideno o heteroalquilideno opcionalmente sustituido, un átomo de nitrógeno opcionalmente sustituido, un átomo de oxígeno, un grupo sulfona, un grupo sulfóxido, un grupo carbonilo, un grupo tioéter, un grupo tiol o un grupo óxido de fosfina,

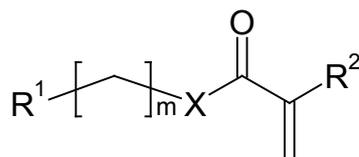
R¹⁰ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquilo alicíclico, aralquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, y

n y n' representan independientemente un número entero de 1 a 4, y

R¹¹, R¹² y R¹³ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquilo alicíclico, aralquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido.

Sorprendentemente se descubrió que el compuesto que incluye un grupo benzoxazina proporciona al recubrimiento de una plancha de impresión una alta resistencia química frente a líquidos de prensa, como tintas, soluciones de mojado y/o líquidos de tratado, y/o una alta resistencia mecánica que evita los daños ocurridos durante la impresión y/o la manipulación de la plancha.

Asimismo, existe una nueva clase de aglutinantes que comprenden una unidad monomérica derivada del monómero que tiene la siguiente estructura (III):



(III)

en la que

R¹ representa un grupo benzoxazina opcionalmente sustituido,

R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi (-C_qH_{2q}OR^e), un grupo ácido carboxílico (-C_qH_{2q}COOH) o un grupo éster (-C_qH_{2q}COOR^f), en los que q es preferiblemente de 1 a 12, más preferiblemente q es igual 1, y en los que R^e y R^f representan un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

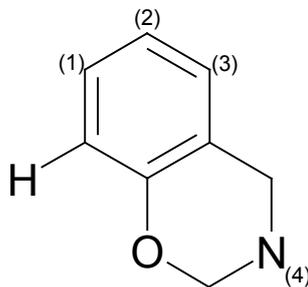
X representa un átomo de nitrógeno opcionalmente sustituido (-NH- o -NR^a-), en el que R^a representa un grupo alquilo opcionalmente sustituido), oxígeno o azufre, X es preferiblemente átomo de nitrógeno opcionalmente

sustituido,

m representa 0, 1 o un número entero de superior a 1.

R¹ puede ser enlazado a través su posición 1, 2, 3 o 4. Preferiblemente, R¹ es enlazado a través su posición 2. Los números mencionados en la estructura (IV) definen las posiciones 1 a 4 del grupo benzoxazina:

5



(IV)

10 Sorprendentemente se descubrió que este nuevo aglutinante proporciona al recubrimiento de una plancha de impresión una excelente resistencia química y/o mecánica.

Otros rasgos, elementos, etapas, características y ventajas de la presente invención se harán más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferidas de la presente invención. Las realizaciones específicas de la invención se definen asimismo en las reivindicaciones dependientes.

15

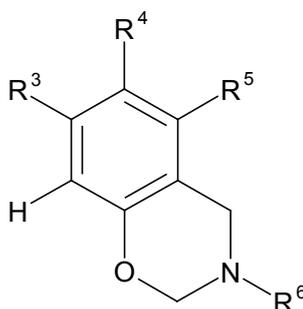
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCÓN

El precursor de plancha de impresión litográfica de la presente invención comprende un recubrimiento termosensible y/o fotosensible sobre un soporte y es una plancha positiva, es decir, tras la exposición y el revelado, las áreas expuestas del recubrimiento son eliminadas del soporte y definen las áreas hidrófilas (no impresoras), mientras que el recubrimiento no expuesto no es eliminado del soporte y define las áreas oleófilas (impresoras).

20

En una primera realización preferida, el compuesto que incluye un grupo benzoxazina es una resina soluble en álcali. La resina soluble en álcali contiene una unidad monomérica derivada del monómero que tiene la siguiente estructura (V):

25



(V)

30

en la que

R³ a R⁶ representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal, ramificado, cíclico o acíclico opcionalmente sustituido tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo butilo terciario, un grupo pentilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo o un grupo adamantilo, un grupo aralquilo o heteroaralquilo opcionalmente sustituido, un grupo (di)alquilamino opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido tal como un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo tolilo, un grupo orto-, meta- o para-xililo, un grupo ácido naftalénico, un grupo ácido antracénico, un grupo ácido fenantrenico o un grupo carbazoilo, o un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido tal como un grupo piridilo, un grupo pirimidilo, un grupo pirazoilo o un grupo piridazilo, donde R³ y R⁴ y R⁴ y R⁵ juntos pueden representar los átomos necesarios para formar una o más estructuras cíclicas - aromáticas, no aromáticas o combinaciones de los mismos - o un grupo funcional estructural que comprende un grupo polimerizable etilénicamente insaturado, y/o combinaciones de los mismos,

35

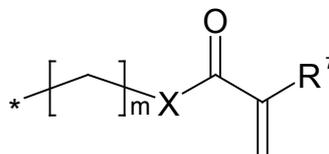
40

con la condición de que al menos uno de los elementos R³ a R⁶ representa o comprende un grupo funcional estructural que incluye un grupo polimerizable etilénicamente insaturado.

45

5 Ejemplos adecuados de grupos polimerizables etilénicamente insaturados incluyen un grupo vinilo, un grupo viniléter, un grupo alilo, un grupo acrililo, un grupo metacrililo, un grupo acrilamidilo, un grupo metacrilamidilo, un grupo maleimidilo, un grupo maleimidilo funcionalizado con norborneno o un grupo cicloalqueno, tal como un grupo ciclopentenilo o un grupo ciclopentadienilo.

Un grupo polimerizable etilénicamente insaturado particularmente preferido se representa por la estructura (VI):



10

(VI)

en la que

15 X representa un átomo de nitrógeno opcionalmente sustituido (-NH- o -NR^b- en el que R^b representa un grupo alquilo opcionalmente sustituido), un átomo de oxígeno o un átomo de azufre;

m representa 0, 1 o un número entero superior a 1n preferiblemente m representa 0 o un número entero de hasta 10,

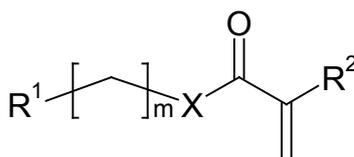
18 y R⁷ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alcoxi (-C_pH_{2p}OR^c), un grupo ácido carboxílico (-C_pH_{2p}COOH) o un grupo éster (-C_pH_{2p}COOR^d), donde q es preferiblemente de 1 a 12, más preferiblemente q es igual 1, y donde R^c y R^d representan un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

20 * mediante esta estructura de enlace, (VI) es enlazado a R³, R⁴, R⁵ o R⁶ o directamente a la estructura (V) a la posición** 1, 2, 3 o 4. Lo más preferiblemente, la estructura (VI) es unida a la posición** 2 del grupo benzoxazina en la estructura (V).

** véase la estructura (IV).

25

En una realización preferida, la resina soluble en álcali contiene una unidad monomérica derivada del monómero que tiene la siguiente estructura (III):



30

(III)

en la que

35 R¹ representa un grupo benzoxazina opcionalmente sustituido, R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi (-C_qH_{2q}OR^e), un grupo ácido carboxílico (-C_qH_{2q}COOH) o un grupo éster (-C_qH_{2q}COOR^f), donde q es preferiblemente de 1 a 12, más preferiblemente q es igual a 1, y donde R^e y R^f representan un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

40 X representa un átomo de nitrógeno opcionalmente sustituido (-NH- o -NR^a-, donde R^a representa un grupo alquilo opcionalmente sustituido), un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, preferiblemente X es un átomo de nitrógeno opcionalmente sustituido,

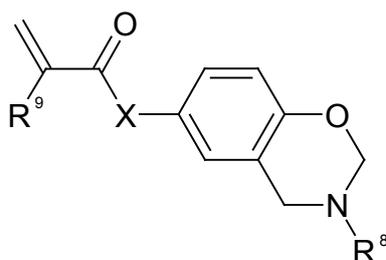
m representa 0, 1 o un número entero superior a 1, y

R¹ puede ser enlazado a través de su posición* 1, 2, 3 o 4. Preferiblemente, R¹ es enlazado a través de su posición* 2.

*: véase la estructura (IV).

45

En otra realización preferida, la resina soluble en álcali contiene una unidad monomérica derivada del monómero que tiene la siguiente estructura (VII):



(VII)

5 en la que

R^9 representa un átomo de hidrógeno or un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

10 R^8 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo butilo terciario, un grupo pentilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo o un grupo adamantilo, un grupo aralquilo o heteroaralquilo opcionalmente sustituido, un grupo (di)alquilamino opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido tal como un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo tolilo, un grupo orto-, meta- o para-xililo, un grupo ácido naftalenico, un grupo ácido antracénico, un grupo ácido fenantrenico o un grupo carbazoilo, o un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido tal como un grupo piridilo, un grupo pirimidilo, un grupo pirazoilo o un grupo piridazilo,

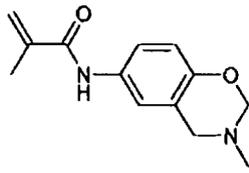
15 X representa un átomo de nitrógeno opcionalmente sustituido (-NH- o -NR^e-, donde R^e representa un grupo alquilo opcionalmente sustituido) un átomo de oxígeno, preferiblemente X representa un átomo de nitrógeno opcionalmente sustituido.

20 Los sustituyentes opcionales sobre el grupo benzoxazina se seleccionan de entre un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo butilo terciario, un grupo pentilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo o un grupo adamantilo, un grupo aralquilo o heteroaralquilo opcionalmente sustituido, un grupo (di)alquilamino opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido tal como un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo tolilo, un grupo orto-, meta- o para-xililo, un grupo ácido naftalenico, un grupo ácido antracénico, un grupo ácido fenantrenico o un grupo carbazoilo, un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido tal como un grupo piridilo, un grupo pirimidilo, un grupo pirazoilo o un grupo piridazilo, y/o combinaciones de los mismos.

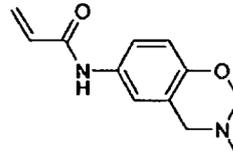
25 Los sustituyentes opcionales sobre los sustituyentes R^2 a R^9 de las estructuras (III), (V), (VI) y (VII) pueden seleccionarse de entre un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo o un grupo heteroarilo, un grupo alquilarilo ou un grupo arilalquilo, un grupo alcoxi o un grupo ariloxi, un grupo thioalquilo, un grupo thioarilo o un grupo thioheteroarilo, un grupo hidroxilo, un grupo -SH, un grupo ácido carboxílico o un éster alquílico de lo mismo, un grupo ácido sulfónico o un éster alquílico de lo mismo, un grupo ácido fosfónico o un éster alquílico de lo mismo, un grupo ácido fosfórico o un éster alquílico de lo mismo, un grupo amino, un grupo sulfonamida, un grupo amida, un grupo nitro, un grupo nitrilo, un átomo de halógeno o una combinación de al menos dos de estos grupos, incluyendo al menos uno de estos grupos que es sustituido además con uno de estos grupos y/o una combinación de los mismos.

30 A continuación se ofrecen algunos ejemplos típicos no exhaustivos de monómeros que tienen las estructuras generales (III), (V) y/o (VII).

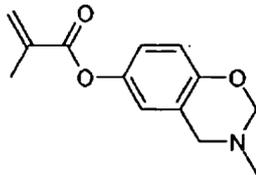
40



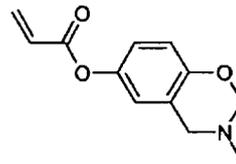
Monómero de benzoxazina 1



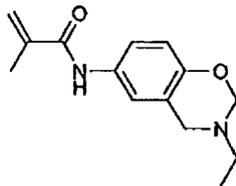
Monómero de benzoxazina 2



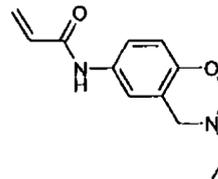
Monómero de benzoxazina 3



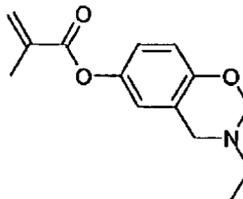
Monómero de benzoxazina 4



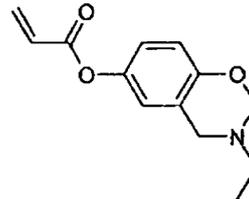
Monómero de benzoxazina 5



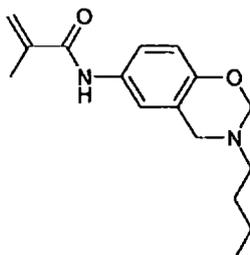
Monómero de benzoxazina 6



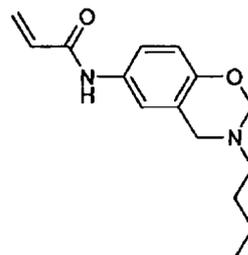
Monómero de benzoxazina 7



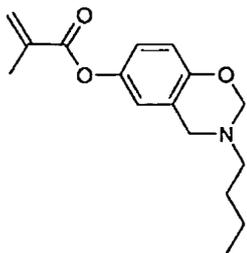
Monómero de benzoxazina 8



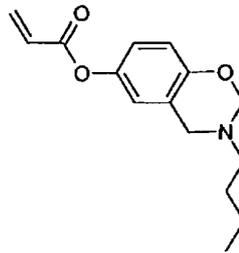
Monómero de benzoxazina 9



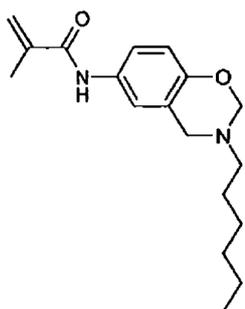
Monómero de benzoxazina 10



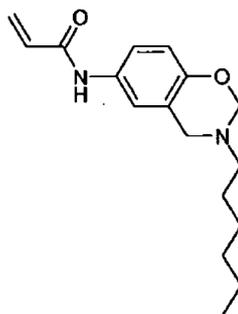
Monómero de benzoxazina 11



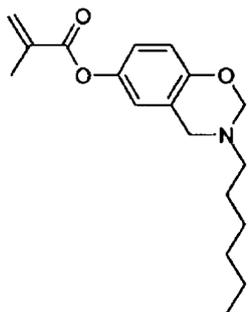
Monómero de benzoxazina 12



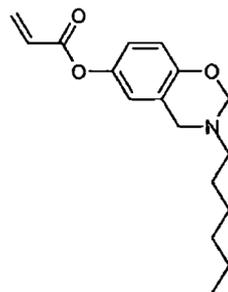
Monómero de benzoxazina 13



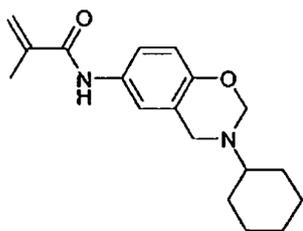
Monómero de benzoxazina 14



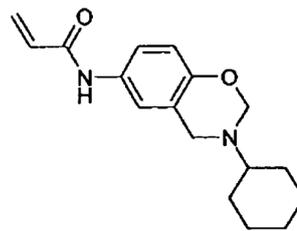
Monómero de benzoxazina 15



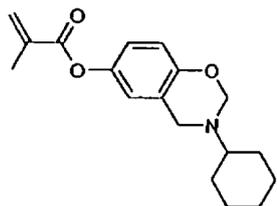
Monómero de benzoxazina 16



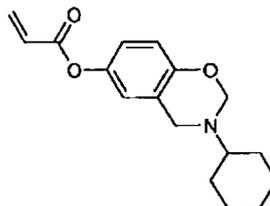
Monómero de benzoxazina 17



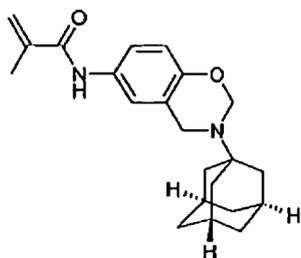
Monómero de benzoxazina 18



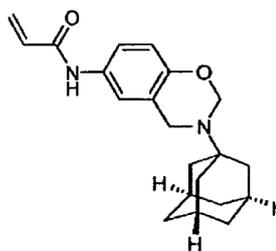
Monómero de benzoxazina 19



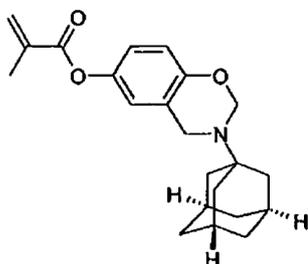
Monómero de benzoxazina 20



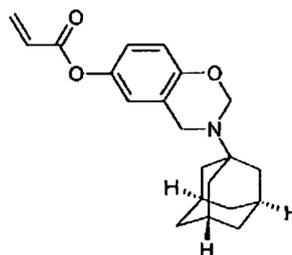
Monómero de benzoxazina 21



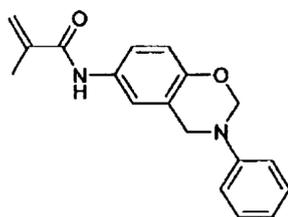
Monómero de benzoxazina 22



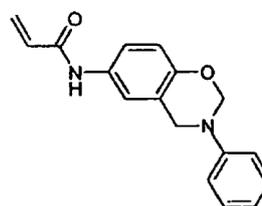
Monómero de benzoxazina 23



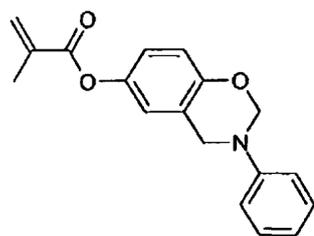
Monómero de benzoxazina 24



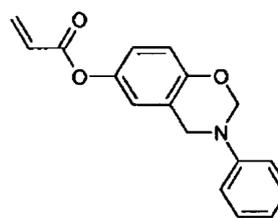
Monómero de benzoxazina 25



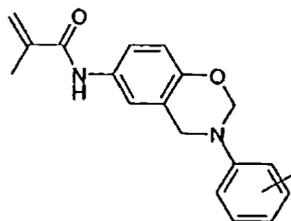
Monómero de benzoxazina 26



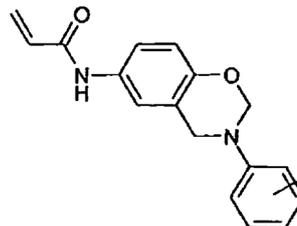
Monómero de benzoxazina 27



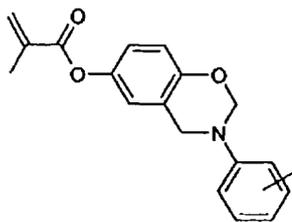
Monómero de benzoxazina 28



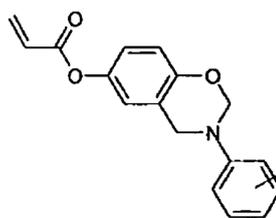
Monómero de benzoxazina 29



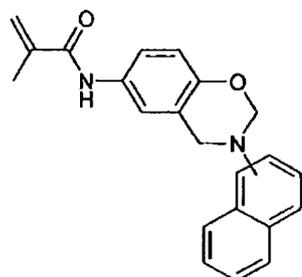
Monómero de benzoxazina 30



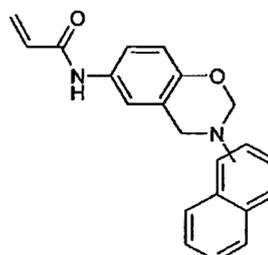
Monómero de benzoxazina 31



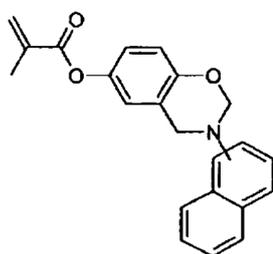
Monómero de benzoxazina 32



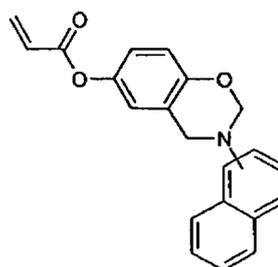
Monómero de benzoxazina 33



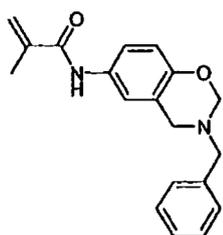
Monómero de benzoxazina 34



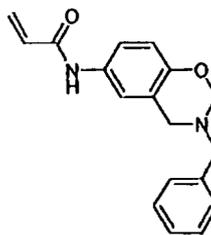
Monómero de benzoxazina 35



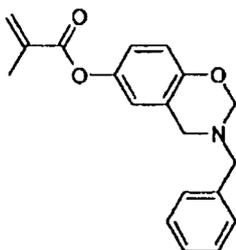
Monómero de benzoxazina 36



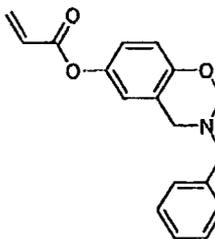
Monómero de benzoxazina 37



Monómero de benzoxazina 38



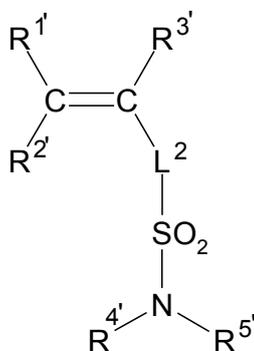
Monómero de benzoxazina 39



Monómero de benzoxazina 40

5 En una realización preferida, la resina soluble en álcali contiene además una unidad monomérica que incluye un grupo sulfonamida. La unidad monomérica que comprende un grupo sulfonamida es preferiblemente una unidad monomérica que comprende un grupo sulfonamida representado por $-NR^j-SO_2-$, $-SO_2-NR^k-$, donde cada uno de R^j y R^k independientemente representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alcanilo opcionalmente sustituido, un grupo alquenoilo opcionalmente sustituido, un grupo alquinilo opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilo opcionalmente sustituido, un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido, un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido o un grupo heteroaralquilo opcionalmente sustituido o combinaciones de los mismos.

15 En una realización más preferida, la unidad monomérica que incluye un grupo sulfonamida es derivada del monómero que tiene la siguiente estructura (VIII):



(VIII)

20 en la que
 $R^{1'}$, $R^{2'}$ y $R^{3'}$ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo tal como un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo propilo, preferiblemente $R^{3'}$ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, preferiblemente $R^{1'}$ y $R^{2'}$ representan un átomo de hidrógeno,
 L^2 representa un grupo de enlace divalente,
 $R^{4'}$ y $R^{5'}$ representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, ... , un grupo cicloalquilo tal como un grupo ciclopentano, un grupo

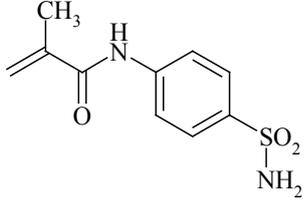
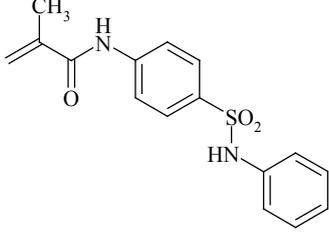
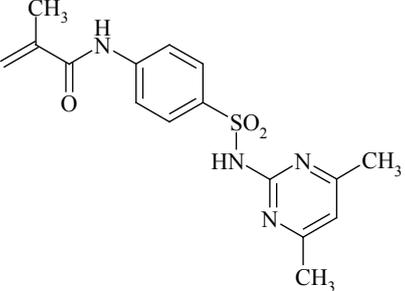
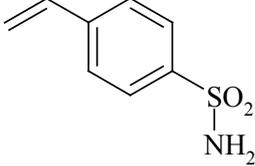
5 ciclohexano, un grupo 1,3-dimetilciclohexano, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo alcarilo o un grupo aralquilo, un grupo arilo tal como benceno, naftalina o antraceno, o un grupo heteroarilo tal como furano, tiofeno, pirrol, pirazol, imidazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, tetrazol, oxazol, isoxazol, tiazol, isotiazol, tiadiazol, oxadiazol, piridina, piridazina, pirimidina, pirazina, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina o 1,2,3-triazina, benzofurano, benzotiofeno, indol, indazol, benzoxazol, quinoleína, quinazolina, benzimidazol o benzotriazol.

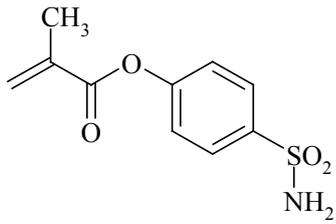
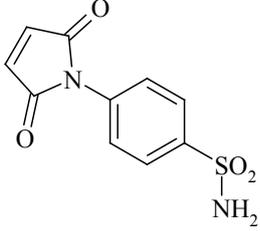
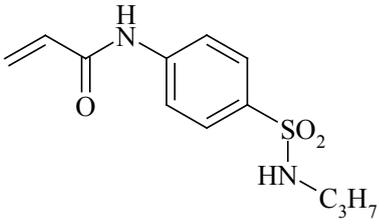
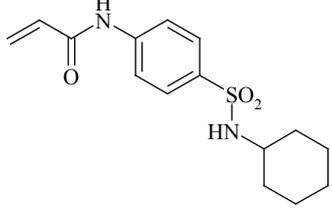
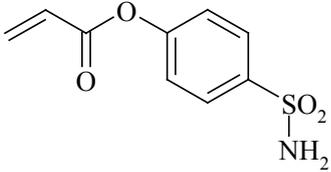
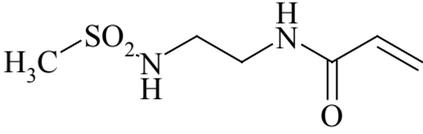
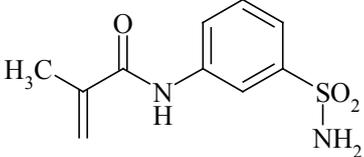
10 Preferiblemente, el grupo de enlace L² representa un grupo alqueno, arileno, heteroarileno, -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CS-, -O-(CH₂)_k-, -(CH₂)_kO-, -(CH₂)_kO-CO-, -O-CO-(CH₂)_k-, -(CH₂)_kO-CO-(CH₂)_l-, -(CH₂)_kCOO-, -CO-O-(CH₂)_k-, -(CH₂)_kCOO-(CH₂)_l-, -(CH₂)_kNH-, -NH-(CH₂)_k-, -(CH₂)_kCONH-, -(CH₂)_kCONH-SO₂-, -NH-(CH₂)_kO-(CH₂)_l-, -CO-(CH₂)_k-, -(CH₂)_kCO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -NH-CO-O-, -O-CO-NH-, -(CH₂)_kCO-NH-, -NH-CO-(CH₂)_k-, -NH-CO-NH-, -NH-CS-NH- o combinaciones de los mismos.

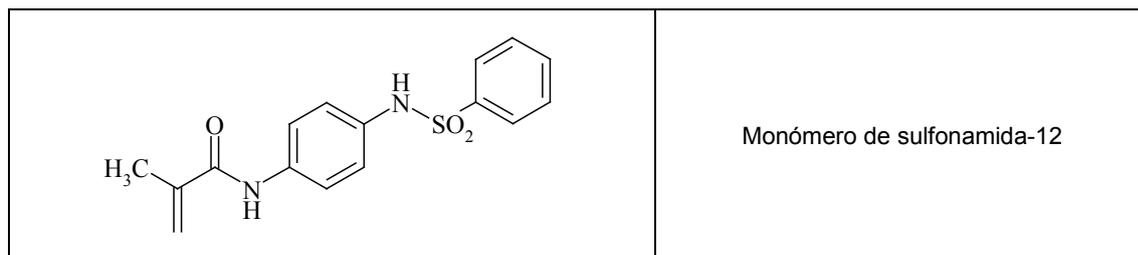
15 Los sustituyentes opcionales pueden seleccionarse de entre un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alqueno o un grupo cicloalqueno, un grupo arilo o un grupo heteroarilo, un átomo de halógeno, un grupo alquilamino, un grupo alquilarilo o un grupo arilalquilo, un grupo alcoxi o un grupo ariloxi, un grupo tioalquilo, un grupo tioarilo o un grupo tioheteroarilo, un grupo hidroxilo, un grupo -SH, un grupo ácido carboxílico o un éster alquílico de lo mismo, un grupo ácido sulfónico o un éster alquílico de lo mismo, un grupo ácido fosfónico o un éster alquílico de lo mismo, un grupo ácido fosfórico o un éster alquílico de lo mismo, un grupo amino, un grupo sulfonamida, un grupo amida, un grupo nitro, un grupo nitrilo, un átomo de halógeno o una combinación de al menos dos de estos grupos, incluyendo al menos uno de estos grupos que es sustituido además con uno de estos grupos.

20 Los documentos EP 933 682, EP 982 123, EP 1 072 432, WO 99/63407 y EP 1 400 351 describen ejemplos adicionales adecuados de polímeros de sulfonamida y/o su método de preparación. A continuación se enumeran, de manera no exhaustiva, las unidades monoméricas de sulfonamida en forma de monómeros:

25

	Monómero de sulfonamida-1
	Monómero de sulfonamida-2
	Monómero de sulfonamida-3
	Monómero de sulfonamida-4

	Monómero de sulfonamida-5
	Monómero de sulfonamida-6
	Monómero de sulfonamida-7
	Monómero de sulfonamida-8
	Monómero de sulfonamida-9
	Monómero de sulfonamida-10
	Monómero de sulfonamida-11



La resina soluble en álcali puede contener además una o más unidades monoméricas que se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en un acrilato o metacrilato, por ejemplo un alquil- o aril(met)acrilato tal como metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, butil(met)acrilato, bencil(met)acrilato, 2-feniletíl(met)acrilato, hidroxietil(met)acrilato, fenil(met)acrilato o N-(4-metilpiridil)(met)acrilato, ácido (met)acrílico, una (met)acrilamida, por ejemplo (met)acrilamida o una N-alquil- o N-aril(met)acrilamida tal como N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-fenil(met)acrilamida, N-bencil(met)acrilamida, N-metilol(met)acrilamida, N-(4-hidroxifenil)(met)acrilamida, (met)acrilonitrilo, estireno, estireno sustituido tal como 2-, 3- o 4-hidroxiestireno, estireno de ácido 4-benzoico, una vinilpiridina tal como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, una vinilpiridina sustituida tal como 4-metil-2-vinilpiridina, vinilacetato en el que las unidades monoméricas copolimerizadas de vinilacetato son opcionalmente al menos parcialmente hidrolizadas, formando así un grupo alcohol, y/o al menos parcialmente reaccionadas por un compuesto de aldehído tal como formaldehído o butiraldehído, formando así un grupo acetal o un grupo butiral, alcohol vinílico, vinilacetal, vinilbutiral, un éter vinílico tal como metil vinil éter, vinilamida, una N-alquilvinilamida tal como N-metilvinilamida, caprolactama, vinilpirrolidona, anhídrido maleico, una maleimida, por ejemplo maleimida o una N-alquil- o N-arilmaleimida tal como N-bencilmaleimida.

En una realización preferida, la resina soluble en álcali contiene además unidades monoméricas seleccionadas de entre una (met)acrilamida tal como (met)acrilamida, fenil(met)acrilamida y metilol(met)acrilamida, ácido (met)acrílico, estireno, anhídrido maleico, una maleimida, por ejemplo maleimida o una N-alquil- o N-arilmaleimida tal como N-bencilmaleimida, (met)acrilatos tales como metil(met)acrilato, fenil(met)acrilato, hidroxietil(met)acrilato o bencil(met)acrilato.

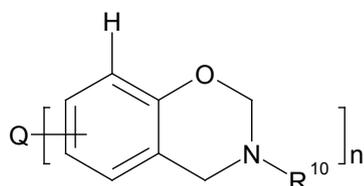
El porcentaje molar de las unidades monoméricas de las estructuras (III), (V) y/o (VII) en la resina soluble en álcali es preferiblemente de entre 0,5 y 10 % en moles, más preferiblemente de entre 0,8 y 5 % en moles y aún más preferiblemente de entre 1 y 2,5 % en moles. En la realización preferida, en la que la resina soluble en álcali comprende el monómero de sulfonamida, el porcentaje molar del monómero de sulfonamida en la resina soluble en álcali es preferiblemente de entre el 50 y el 80 % en moles, más preferiblemente de entre el 55 y el 75 % en moles y aún más preferiblemente de entre el 60 y el 70 % en moles. El polímero soluble en álcali de la presente invención posee preferiblemente un peso molecular M_n , es decir, peso molecular medio en número, de entre 10.000 y 500.000, más preferiblemente de entre 15.000 y 250.000, y aún más preferiblemente de entre 20.000 y 200.000, y un M_w , es decir, un peso molecular medio en peso, de entre 10.000 y 1.000.000, más preferiblemente de entre 50.000 y 800.000 y aún más preferiblemente de entre 60.000 y 600.000. Estos pesos moleculares están determinados por el método descrito en los Ejemplos.

La cantidad de aglutinante soluble en álcali del recubrimiento según la presente invención es preferiblemente superior al 25 % en peso, más preferiblemente superior al 50 % en peso y aún más preferiblemente superior al 75 % en peso, con respecto al peso total de todos los ingredientes del recubrimiento. Alternativamente, el aglutinante soluble en álcali del recubrimiento según la presente invención es preferiblemente superior al 80 % en peso, más preferiblemente superior al 85 % en peso y aún más preferiblemente superior al 90 % en peso.

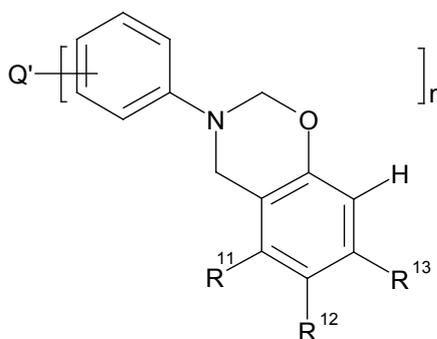
Opcionalmente, el recubrimiento puede comprender además uno o más aglutinantes seleccionados de entre los aglutinantes hidrófilos, como homopolímeros y copolímeros de alcohol vinílico, (met)acrilamida, metilol(met)acrilamida, ácido (met)acrílico, hidroxietil(met)acrilato, copolímeros de anhídrido maléico/vinil metil éter, copolímeros de ácido (met)acrílico o alcohol vinílico con ácido sulfónico estireno; aglutinantes hidrófobos como resinas fenólicas (por ejemplo, novolac, resoles o fenoles polivinílicos); resinas fenólicas modificadas químicamente o polímeros que contienen un grupo carboxilo, un grupo nitrilo o un grupo maleimida, tal y como se describe en los documentos DE 4 007 428, DE 4 027 301 y DE 4 445 820; polímeros con un grupo imida activo como $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^1$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^1$ o $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^1$, en el que R^1 representa un grupo hidrocarburo opcionalmente sustituido, como un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alcarilo, un grupo aralquilo o un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido; polímeros que comprenden una unidad monomérica N-bencil-maleimida como la descrita en los documentos EP 933 682, EP 894 622 (página 3, línea 16 a página 6, línea 30), EP 982 123 (página 3, línea 56 a página 51, línea 5), EP 1 072 432 (página 4, línea 21 a página 10, línea 29) y WO 99/63407 (página 4, línea 13 a página 9, línea 37); polímeros con un grupo ácido que puede seleccionarse de entre policondensados y polímeros con grupos hidroxilo fenólicos libres, como los obtenidos, por ejemplo, por reacción de fenol, resorcinol, un cresol, un xilenol o un trimetilfenol con aldehídos, en particular formaldehídos o cetonas; condensados aromáticos de sulfamoil o carbamoil sustituido y aldehídos o cetonas; polímeros de ureas bismetilol sustituidas, éteres de vinilo, alcoholes

vinílicos, acetales de vinilo o vinilamidas y polímeros de fenilacrilatos y copolímeros de hidroxifenilmaleimidas; polímeros con unidades de vinilaromáticos, N-aril (met)acrilamidas o aril (met)acrilatos que contienen opcionalmente uno o más grupos carboxilo, grupos hidroxilo fenólicos, grupos sulfamoil o grupos carbamoil, como los polímeros con unidades de 2-hidroxifenil (met)acrilato, de N-(4-hidroxifenil) (met)acrilamida, de N-(4-sulfamoilfenil)-(met)acrilamida, de N-(4-hidroxi-3,5-dimetilbenzil)-(met)acrilamida, o 4 hidroxiestireno o de hidroxifenilmaleimida; vinilaromáticos, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de bencilo, metacrilamida o acrilonitrilo.

En una segunda realización preferida de la presente invención, el compuesto que incluye un grupo benzoxazina es un compuesto que tiene las estructuras (I) y/o (II):



(I)



(II)

en las que

Q y Q' representan independientemente un grupo alquilideno o heteroalquilideno opcionalmente sustituido, un átomo de nitrógeno opcionalmente sustituido, un átomo de oxígeno, un grupo sulfona, un grupo sulfóxido, un grupo carbonilo, un grupo tioéter, un grupo tiol o un grupo óxido de fosfina,

R¹⁰ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquilo alicíclico, aralquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido,

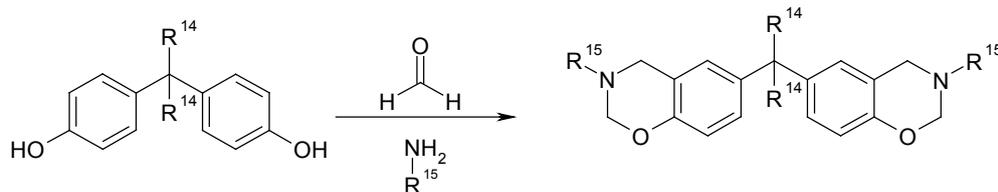
R¹¹, R¹² y R¹³ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquilo alicíclico, aralquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, y

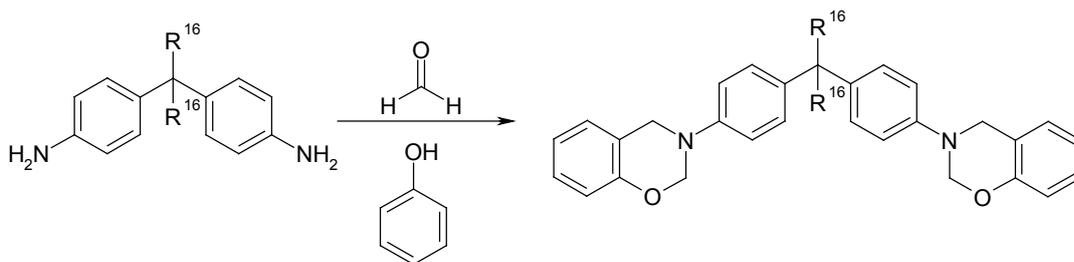
n y n' representan independientemente un número entero de 1 a 4.

Los sustituyentes opcionales sobre los sustituyentes R¹⁰ a R¹³ de las estructuras (I) y (II) pueden seleccionarse de entre un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo o un grupo heteroarilo, un grupo alquilarilo o un grupo arilalquilo, un grupo alcoxi o un grupo ariloxi, un grupo tioalquilo, un grupo tioarilo o un grupo tiorheteroarilo, un grupo hidroxilo, un grupo -SH, un grupo ácido carboxílico o un éster alquílico de lo mismo, un grupo ácido sulfónico o un éster alquílico de lo mismo, un grupo ácido fosfónico o un éster alquílico de lo mismo, un grupo ácido fosfórico o un éster alquílico de lo mismo, un grupo amino, un grupo sulfonamida, un grupo amida, un grupo nitro, un grupo nitrilo, un átomo de halógeno o una combinación de al menos dos de estos grupos, incluyendo al menos uno de estos grupos que es sustituido además con uno de estos grupos y/o una combinación de los mismos.

En una realización preferida, el compuesto de benzoxazina de las estructuras (I) y/o (II) es multifuncional, lo que quiere decir que n o n' ≥ 2. El compuesto de benzoxazina multifuncional puede estar basado en derivados de bis-anilina, en los que n' es igual a 2.

Los compuestos de benzoxazina preferidos de las estructuras (I) y/o (II) están basados en derivados de bisfenol A, bisfenol F o bis-anilina y, por ejemplo, pueden sintetizarse de la siguiente manera:





en las que

R^{14} y R^{16} representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

- 5 R^{15} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo butilo terciario, un grupo pentilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo, un grupo aralquilo o heteroaralquilo opcionalmente sustituido, un grupo (di)alquilamino opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido tal como un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo toloilo, un grupo orto-, meta- o para-xililo, un grupo ácido naftalenico, un grupo ácido antracénico, un grupo ácido fenantrenico o un grupo carbazoilo, un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido tal como un grupo piridilo, un grupo pirimidilo, un grupo pirazoilo o un grupo piridazilo.

Los compuestos de benzoxazina de las estructuras (I) y/o (II) pueden sintetizarse a su vez siguiendo, por ejemplo, el método descrito por Ning e Ishida en *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 32, 1121-1129 (1994).

- 15 Algunos de estos compuestos de benzoxazina están disponibles en el mercado y suelen estarlo como mezcla de compuestos parcialmente reaccionados, es decir, como especies oligoméricas producidas por la autopolimerización térmica a través de la apertura de anillos.

- 20 El nivel del compuesto que incluye un grupo benzoxazina con la estructura (I) y/o (II), en el recubrimiento de la plancha de impresión preferiblemente se encuentra en el intervalo de entre 0,01 g/m² a 1 g/m², más preferiblemente entre 0,02 g/m² a 0,5 g/m² y aún más preferiblemente entre 0,02 g/m² a 0,2 g/m².

- El recubrimiento de la plancha de impresión que comprende el compuesto de la estructura (I) y/o (II) preferiblemente comprende además uno o más aglutinantes seleccionados de entre las resinas solubles en álcali de la presente invención, aglutinantes hidrófilos, como homopolímeros y copolímeros de alcohol vinílico, (met)acrilamida, metilol (met)acrilamida, ácido (met)acrílico, hidroxietil (met)acrilato, copolímeros de anhídrido maléico/vinil metil éter, copolímeros de ácido (met)acrílico o alcohol vinílico con ácido sulfónico estireno; aglutinantes hidrófobos como resinas fenólicas (por ejemplo, novolac, resoles o fenoles polivinílicos); resinas fenólicas modificadas químicamente o polímeros que contienen un grupo carboxilo, un grupo nitrilo o un grupo maleimida, tal y como describen los documentos DE 4 007 428, DE 4 027 301 y DE 4 445 820; polímeros con un grupo imida activo como $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^n$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^n$ o $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^n$, en el que R^n representa un grupo hidrocarburo opcionalmente sustituido, como un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alcarilo, un grupo aralquilo o un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido; polímeros que comprenden una unidad monomérica N-bencil-maleimida como la descrita en los documentos EP 933 682, EP 894 622 (página 3, línea 16 a página 6, línea 30), EP 982 123 (página 3, línea 56 a página 51, línea 5), EP 1 072 432 (página 4, línea 21 a página 10, línea 29) y WO 99/63407 (página 4, línea 13 a página 9, línea 37); polímeros con un grupo ácido que puede seleccionarse de entre policondensados y polímeros con grupos hidroxilo fenólicos libres, como los obtenidos, por ejemplo, por reacción de fenol, resorcinol, un cresol, un xilenol o un trimetilfenol con aldehídos, en particular formaldehídos o cetonas; condensados aromáticos de sulfamoil o carbamoil sustituido y aldehídos o cetonas; polímeros de ureas sustituidas por bismetilol, éteres de vinilo, alcoholes vinílicos, acetales de vinilo o vinilamidas y polímeros de fenilacrilatos y copolímeros de hidroxifenilmaleimidias; sulfonamidas (como las descritas anteriormente), polímeros con unidades de vinilaromáticos, N-aril (met)acrilamidas o aril (met)acrilatos que contienen opcionalmente uno o más grupos carboxilo, grupos hidroxilo fenólicos, grupos sulfamoil o grupos carbamoil, como los polímeros con unidades de 2-hidroxifenil (met)acrilato, de N-(4-hidroxifenil) (met)acrilamida, de N-(4-sulfamoilfenil)-(met)acrilamida, de N-(4-hidroxil-3,5-dimetilbencil)-(met)acrilamida, o 4 hidroxiestireno o de hidroxifenilmaleimida; vinilaromáticos, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de bencilo, metacrilamida o acrilonitrilo.

- Preferiblemente, el recubrimiento que incluye el compuesto de la estructura (I) y/o (II) comprende además uno o más aglutinantes seleccionados de entre homopolímeros y copolímeros de alcohol vinílico, (met)acrilamida, metilol (met)acrilamida, ácido (met)acrílico, hidroxietil (met)acrilato, copolímeros de anhídrido maléico/vinil metil éter, resinas de estireno, (met)acrilonitrilo, resinas fenólicas o aglutinantes sulfonamida como los descritos anteriormente. Más preferiblemente, el recubrimiento incluye un aglutinante sulfonamida como el definido en detalle anteriormente.

- El recubrimiento puede comprender más de una capa. Uno o más del/de los compuesto(s), incluido el grupo benzoxazina, de la presente invención, es decir, la resina soluble en álcali descrita anteriormente y/o las estructuras (I) y/o (II), pueden estar presentes únicamente en una capa o en más de una capa. Preferiblemente, el recubrimiento comprende al menos dos capas.

En una realización preferida, el recubrimiento comprende una primera capa que comprende el/los compuesto(s) que incluyen el grupo benzoxazina, en lo sucesivo *la primera capa*, y una segunda capa que comprende una resina fenólica ubicada por encima de la mencionada primera capa, en lo sucesivo *la segunda capa*. La primera capa implica que, con respecto a la segunda capa, esta capa se encuentra más cerca del soporte litográfico. Uno o más del/de los compuesto(s) que incluye(n) el grupo benzoxazina, presente(s) en la primera capa pueden estar además presentes en la segunda capa pero está(n) preferiblemente presentes únicamente en la primera capa. En esta realización preferida en la que el recubrimiento comprende dos capas, la primera contiene preferiblemente, además del compuesto que contiene el grupo benzoxazina, un aglutinante sulfonamida, como el descrito anteriormente, y/u otros aglutinantes. La segunda capa que comprende la resina fenólica es una resina oleófila soluble en álcali. La resina fenólica es preferiblemente una resina novolac, una resina resol o una resina polivinilfenólica, siendo novolac más preferida. Algunos ejemplos típicos de estos polímeros aparecen descritos en los documentos DE-A-4007428, DE-A-4027301 y DE-A-4445820. Otros polímeros preferidos son resinas fenólicas en las que el grupo fenil o el grupo hidroxil de la unidad monomérica fenólica están modificados químicamente con un sustituyente orgánico como el descrito en los documentos EP 894 622, EP 901 902, EP 933 682, WO 99/63407, EP 934 822, EP 1 072 432, US 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 novolac o la resina resol pueden prepararse mediante policondensación de al menos un miembro seleccionado de entre hidrocarburos aromáticos como fenol, o-cresol, p-cresol, m-cresol, 2,5-xilenol, 3,5-xilenol, resorcinol, pirogalol, bisfenol, bisfenol-A, trisfenol, o-etilfenol, p-etilfenol, propilfenol, n-butilfenol, t-butilfenol, 1-naftol y 2-naftol con al menos un aldehído o una cetona seleccionados de entre aldehídos como formaldehído, glicoxal, acetaldehído, propionaldehído, benzaldehído y furfural, y cetonas como acetona, metiletil cetona, metilisobutil cetona en presencia de un catalizador ácido. En lugar de formaldehído y acetaldehído, pueden utilizarse paraformaldehído y paraldehído, respectivamente.

El peso medio en peso molecular, medido por cromatografía de permeación en gel mediante calibración universal y usando patrones de poliestireno como calibración, de la resina novolac es preferiblemente de entre 500 y 150.000 g/moles, y más preferiblemente de entre 1.500 y 50.000 g/moles.

La resina polivinilfenólica puede además ser un polímero de uno o más monómeros que contienen hidroxifenol, como hidroxiestirenos o hidroxifenil (met)acrilatos. Algunos ejemplos de estos hidroxiestirenos son o-hidroxiestireno, m-hidroxiestireno, p-hidroxiestireno, 2-(o-hidroxifenil)propileno, 2-(m-hidroxifenil)propileno y 2-(p-hidroxifenil)propileno. Este hidroxiestireno puede tener un sustituyente como cloro, bromo, yodo, flúor o un grupo alquilo C₁₋₄, en su anillo aromático. Un ejemplo de este hidroxifenil (met)acrilato es 2-hidroxifenil metacrilato.

La resina polivinilfenólica puede normalmente prepararse por polimerización de uno o más monómeros que contienen hidroxifenil en presencia de un iniciador radical o un iniciador de polimerización catiónica. La resina polivinilfenólica puede además prepararse por copolimerización de uno o más de estos monómeros que contienen hidroxifenil con otros compuestos monoméricos, como monómeros de acrilato, monómeros de metacrilato, monómeros de acrilamida, monómeros de metacrilamida, monómeros de vinilo, monómeros de vinilo aromático o monómeros de dieno.

El peso molecular medio en peso, medido por cromatografía de permeación en gel mediante calibración universal y usando poliestireno como patrones de calibración, de la resina polivinilfenólica es preferiblemente de entre 1.000 y 200.000 g/moles, más preferiblemente de entre 1.500 y 50.000 g/moles.

Ejemplos de resinas fenólicas son :

RESIN-01: ALNOVOL SPN452 es una solución del 40 % en peso de una resina novolac en Dowanol PM, disponible a través de CLARIANT GmbH. Dowanol PM consiste en 1-metoxi-2-propanol (> 99,5 %) y 2-metoxi-1-propanol (< 0,5 %).

RESIN -02: ALNOVOL SPN400 es una solución del 44 % en peso de una resina novolac en Dowanol PMA, disponible a través de CLARIANT GmbH. Dowanol PMA consiste en 2-metoxi-1-metiletilacetato.

RESIN -03: ALNOVOL HPN100 es una resina novolac, disponible a través de CLARIANT GmbH.

RESIN -04: DURITE PD443 es una resina novolac, disponible a través de BORDEN CHEM. INC.

RESIN -05: DURITE SD423A es una resina novolac, disponible a través de BORDEN CHEM. INC.

RESIN -06: DURITE SD126A es una resina novolac, disponible a través de BORDEN CHEM. INC.

RESIN -07: BAKELITE 6866LB02 es una resina novolac, disponible a través de BAKELITE AG.

RESIN -08: BAKELITE 6866LB03 es una resina novolac, disponible a través de BAKELITE AG.

RESIN -09: KR 400/8 es una resina novolac, disponible a través de KOYO CHEMICALS INC.

5 RESIN -10: HRJ 1085 es una resina novolac, disponible a través de SCHNECTADY INTERNATIONAL INC.

RESIN -11: HRJ 2606 es una resina fenólica-novolac, disponible a través de SCHNECTADY INTERNATIONAL INC.

10 RESIN -12: LYNCUR CMM es un copolímero de 4-hidroxiestireno y de metilmetacrilato, disponible de SIBER HEGNER.

El comportamiento en disolución del recubrimiento de dos capas, es decir, el recubrimiento que comprende la primera capa, la segunda capa y/o una capa adicional opcional, en el revelador puede ajustarse mediante componentes reguladores de la solubilidad opcionales. En particular, pueden emplearse aceleradores del revelado e inhibidores del revelado. Estos ingredientes se añaden preferiblemente a la segunda capa.

Los aceleradores del revelado son compuestos que actúan como promotores de la disolución, ya que son capaces de aumentar la velocidad de disolución del recubrimiento, los medios de resistencia al revelador, también denominados inhibidores del revelado, es decir, uno o más ingredientes capaces de retrasar la disolución de las áreas no expuestas durante el procesado. El efecto inhibitor de la disolución se invierte preferiblemente mediante calentamiento, de manera que la disolución de las áreas expuestas no se retrase sustancialmente y por tanto pueda obtenerse un amplio diferencial de disolución entre las áreas expuestas y no expuestas. Se cree que los compuestos descritos en, por ejemplo, los documentos EP 823 327 y WO 97/39894 actúan como inhibidores de la disolución debido a su interacción, por ejemplo, por la formación de un puente de hidrógeno, con la(s) resina(s) soluble(s) en álcali en el recubrimiento. Los inhibidores de este tipo suelen comprender al menos un grupo formador de un puente de hidrogeno, como átomos de nitrógeno, grupos onio, grupos carbonilo (-CO-), grupos sulfínico (-SO-) o grupos sulfonilo (-SO₂-) y una amplia fracción hidrófoba, como uno o más anillos aromáticos. Algunos de los compuestos mencionados más adelante, por ejemplo, los tintes absorbentes de luz infrarroja como las cianinas y los tintes de contraste como los tintes de triarilmetano cuaternizado pueden asimismo actuar como un inhibidor de la disolución.

Otros inhibidores adecuados mejoran la resistencia del revelador, ya que retrasan la penetración del revelador alcalino acuoso en el recubrimiento. Estos compuestos pueden estar presentes en la capa receptora de imagen y/o en una segunda capa opcional, tal y como se describe en el documento EP 950 518, y/o en una capa opcional de barrera al revelado situada sobre dicha capa, tal y como se describe en los documentos EP 864 420, EP 950 517, WO 99/21725 y WO 01/45958. En la última realización, la solubilidad de la capa de barrera al revelador o la penetrabilidad de la capa de barrera al revelador pueden aumentar por exposición a calor o a una luz infrarroja.

Algunos ejemplos preferidos de inhibidores capaces de retrasar la penetración del revelador alcalino acuoso en el recubrimiento incluyen los siguientes:

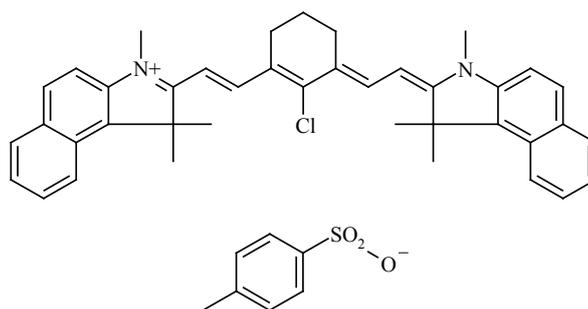
- 40 (a) Un material polimérico insoluble en un revelador o impenetrable por él, por ejemplo, un polímero hidrófobo o repelente del agua o un copolímero como polímeros acrílicos, poliestireno, copolímeros acrílicos de estireno, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretanos, nitrocelulosas y resinas epoxi; o polímeros que comprendan siloxano (siliconas) y/o unidades de perfluoroalquilo.
- 45 (b) Compuestos bifuncionales como tensioactivos que comprendan un grupo polar y un grupo hidrófobo como un grupo hidrocarburo de cadena larga, un polisiloxano o un oligosiloxano y/o un grupo hidrocarburo perfluorinado. Un ejemplo típico es Megafac F-177, un tensioactivo perfluorinado disponible a través de Dainippon Ink & Chemicals, Inc. Una cantidad adecuada de estos compuestos es de entre 10 y 100 mg/m², más preferiblemente de entre 50 y 90 mg/m².
- 50 (c) Copolímeros de bloque bifuncionales que comprendan un bloque polar como un óxido de polialquilenol o un óxido de oligoalquilenol y un bloque hidrófobo, como un grupo hidrocarburo de cadena larga, un polisiloxano o un oligosiloxano y/o un grupo hidrocarburo perfluorinado. Una cantidad adecuada de estos compuestos se encuentra entre 0,5 y 25 mg/m², preferiblemente entre 0,5 y 15 mg/m² y aún más preferiblemente entre 0,5 y 10 mg/m². Un copolímero adecuado comprende alrededor de 15 a 25 unidades de siloxano y de 50 a 70 grupos alquilenóxido. Los ejemplos preferidos incluyen copolímeros que comprendan fenilmetilsiloxano y/o dimetilsiloxano, así como óxido de etileno y/o óxido de propileno, tal como Tego Glide 410, Tego Wet 265, Tego Protect 5001 o Silikophen P50/X, todos disponibles en el mercado a través de Tego Chemie, Essen (Alemania). Este polisiloxano u oligosiloxano puede ser un polímero o copolímero lineal, cíclico o reticulado complejo. El término compuesto polisiloxano incluye cualquier compuesto que contenga más de un grupo siloxano -Si(R,R')-O-, en el que R y R' son grupos alquilos o arilos opcionalmente sustituidos. Los siloxanos preferidos son fenilalquilsiloxanos y dialquilsiloxanos. El número de grupos siloxano en el polímero u oligómero es al menos 2, preferiblemente al menos 10, y aún más preferiblemente al menos 20. Puede ser inferior a 100 y preferiblemente inferior a 60.

65 Se cree que durante el recubrimiento y el secado, el inhibidor de tipo (b) y (c) mencionado anteriormente tiende a posicionarse, debido a su estructura bifuncional, en la interfaz entre el recubrimiento y el aire y por tanto forma una

capa superior independiente incluso cuando se aplica como un ingrediente de la solución de recubrimiento de la primera y/o segunda capa. Simultáneamente, los tensioactivos también actúan como agentes de propagación que mejoran la calidad del recubrimiento. La capa superior independiente formada de esta manera parece ser capaz de actuar como la capa de barrera mencionada anteriormente, que retrasa la penetración del revelador en el recubrimiento.

Alternativamente, el inhibidor de tipo (a) a (c) puede aplicarse en una solución independiente, recubierta sobre la segunda y/o las otras capas opcionales del recubrimiento. En esta realización, puede resultar ventajoso usar un disolvente en la solución independiente que no sea capaz de disolver los ingredientes presentes en las otras capas, de manera que pueda obtenerse una etapa hidrófoba o repelente de agua altamente concentrada en la parte superior del recubrimiento capaz de actuar como la capa de barrera al revelado mencionada anteriormente.

El recubrimiento de los precursores de plancha de impresión termosensibles descritos anteriormente preferiblemente contienen además un tinte absorbente de la luz infrarroja o un pigmento que puede estar presente en la primera capa, la segunda capa y/o en otra capa opcional. Los tintes absorbentes de la luz infrarroja preferidos son tintes de cianina, tintes de merocianina, tintes de indoanilina, tintes de oxonol, tintes de pirilio y tintes de acuarilio. Por ejemplo, los documentos EP-As 823327, 978376, 1029667, 1053868, 1093934; WO 97/39894 y 00/29214 describen algunos ejemplos de tintes absorbentes de luz infrarroja adecuados. Un compuesto preferido es el siguiente tinte de cianina:



IR-1

La concentración del tinte absorbente de luz infrarroja en el recubrimiento es preferiblemente de entre 0,25 y 15,0 % en peso, más preferiblemente de entre 0,5 y 10,0 % en peso, y aún más preferiblemente de entre 1,0 y 7,5 % en peso, en relación con el recubrimiento en su conjunto.

El recubrimiento puede comprender además uno o más colorantes como tintes o pigmentos que aportan un color visible al recubrimiento y que permanecen en el recubrimiento en las áreas de imagen que no desaparecen durante la etapa de procesado. De este modo se forma una imagen visible y es posible examinar la imagen litográfica en la plancha de impresión revelada. Estos tintes suelen llamarse tintes de contraste o tintes indicadores. Preferiblemente, el tinte tiene un color azul y un máximo de absorción en el rango de largo de onda de entre 600 nm y 750 nm. Algunos ejemplos típicos de estos tintes de contraste son los tintes tri- o diarilmetano amino-sustituidos, por ejemplo violeta cristal, violeta de metilo, azul puro victoria, flexoblau 630, basonyblau 640, auramina y malaquita verde. También los tintes que se comentan en profundidad en el documento EP-A 400.706 son tintes de contraste adecuados. Asimismo, pueden usarse como colorantes los tintes que, combinados con aditivos específicos, colorean solo ligeramente el recubrimiento pero se convierten en intensamente coloreados tras la exposición, como los descritos en, por ejemplo, el documento WO2006/005688.

Opcionalmente, el recubrimiento puede contener además ingredientes adicionales. Estos ingredientes pueden estar presentes en la primera capa, la segunda capa o en otra capa opcional. Por ejemplo, partículas de polímero como los agentes mateantes y los espaciadores, tensioactivos como perfluoro-tensioactivos, partículas de dióxido de silicona o titanio, colorantes, agentes complejantes de metales que son componentes conocidos en los recubrimientos litográficos.

Para proteger la superficie del recubrimiento, en particular de daños mecánicos, puede aplicarse opcionalmente una capa protectora sobre el recubrimiento. La capa protectora comprende por lo general al menos un aglutinante polimérico soluble en agua, como el alcohol polivinílico, la polivinilpirrolidona, los acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, la gelatina, los carbohidratos o la hidroxietilcelulosa. La capa protectora puede contener cantidades pequeñas, es decir, inferiores al 5 % en peso, de disolventes orgánicos. El grosor de la capa protectora no está particularmente limitado, pero preferiblemente es de hasta 5,0 μm , más preferiblemente de 0,05 a 3,0 μm , particularmente, es preferible que sea de 0,10 a 1,0 μm .

El revestimiento puede contener además otra(s) capa(s) adicional(es), como por ejemplo una capa mejoradora de la

adhesión, situada entre la primera capa y el soporte.

La plancha de impresión litográfica utilizada en la presente invención comprende un soporte que tiene una superficie hidrófila o que viene equipado con una capa hidrófila. El soporte puede ser un material en forma de hoja, como una plancha, o puede ser un elemento cilíndrico, como un manguito, el cual puede estar colocado alrededor de un cilindro de impresión de una prensa de impresión. Preferiblemente, el soporte es un soporte metálico, como aluminio o acero inoxidable. El soporte puede ser también un laminado que comprenda una hoja de aluminio y una capa plástica, por ejemplo, una película de poliéster.

Un soporte litográfico particularmente preferido es un soporte de aluminio granulado y anodizado electroquímicamente. El soporte de aluminio suele presentar un grosor de alrededor de 0,1-0,6 mm. Sin embargo, este grosor puede modificarse según sea necesario, dependiendo del tamaño de la plancha de impresión usada y/o del tamaño de las filmadoras sobre las que se exponen los precursores de plancha de impresión. El aluminio está preferiblemente granulado mediante granulado electroquímico y anodizado mediante técnicas de anodización empleando ácido fosfórico o una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico. Los métodos de granulado y anodizado del aluminio son bastante comunes en la técnica.

Al granular (o corrugar) el soporte de aluminio, se mejora tanto la adhesión de la imagen de impresión como las características de mojado de las áreas sin imagen. Al variar el tipo y/o la concentración del electrolito y la tensión aplicada en la etapa de granulado, pueden obtenerse distintos tipos de gránulos. La rugosidad de la superficie suele expresarse como rugosidad media aritmética con respecto a la línea central Ra (ISO 4287/1 o DIN 4762) y puede variar entre 0,05 y 1,5 μm . El sustrato de aluminio de la presente invención tiene preferiblemente un valor Ra inferior a 0,45 μm , más preferiblemente inferior a 0,40 μm , aún más preferiblemente inferior a 0,30 μm y lo más preferible es que sea inferior a 0,25 μm . El límite inferior del valor Ra es preferiblemente de alrededor de 0,1 μm . El documento EP 1 356 926 aporta más detalles sobre los valores Ra preferidos de la superficie del soporte de aluminio granulado y anodizado.

Al anodizar el soporte de aluminio, se mejoran su resistencia a la abrasión y su naturaleza hidrófila. La microestructura y el grosor de la capa Al_2O_3 quedan determinados por la etapa anodizante; el peso anódico (g/m^2 de Al_2O_3 formado sobre la superficie de aluminio) varía entre 1 y 8 g/m^2 . El peso anódico es preferiblemente $\geq 3 \text{ g}/\text{m}^2$, más preferiblemente $\geq 3,5 \text{ g}/\text{m}^2$ y lo más preferible es que sea $\geq 4,0 \text{ g}/\text{m}^2$.

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

Otro tratamiento post-anódico útil consiste en utilizar una solución de ácido poliacrílico de un polímero que comprenda al menos un 30 % en moles de unidades monoméricas de ácido acrílico, por ejemplo GLASCOL E15, un ácido poliacrílico disponible en el mercado a través de ALLIED COLLOIDS.

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

La capa base es preferiblemente una capa hidrófila reticulada obtenida a partir de un aglutinante hidrófilo reticulado con un agente de endurecimiento como formaldehído, glioxal, poliisocianato o tetra-alquilortosilicato hidrolizado. Particularmente se prefiere éste último. El espesor de la capa base hidrófila puede variar en un intervalo de entre 0,2 y 25 μm y es, preferiblemente, de entre 1 y 10 μm . Pueden encontrarse más detalles de los modos de realizaciones preferidos de esta capa base en, por ejemplo, el documento EP-A 1 025 992.

Cualquier método de recubrimiento puede utilizarse para aplicar dos o más soluciones de recubrimiento a la superficie hidrófila del soporte. El recubrimiento multicapa puede aplicarse recubriendo/secando cada capa consecutivamente o mediante el recubrimiento simultáneo de las distintas soluciones de recubrimiento a la vez. En la etapa de secado, los disolventes volátiles se retiran del recubrimiento hasta que el recubrimiento se soporte por sí mismo y resulte seco al tacto. Sin embargo, no es necesario (y puede incluso ser imposible) retirar todo el disolvente

5 en la etapa de secado. De hecho, el contenido de disolvente residual puede considerarse una variable de composición adicional mediante la cual la composición puede optimizarse. El secado suele llevarse a cabo por soplado de aire caliente sobre el recubrimiento, normalmente a una temperatura de al menos 70°C, adecuadamente de entre 80-150°C especialmente de entre 90-140°C. Además, también pueden utilizarse lámparas de infrarrojos. El tiempo de secado suele ser de 15-600 segundos.

10 Entre el recubrimiento y el secado, o después de la etapa de secado, un tratamiento térmico y una refrigeración posterior pueden aportar ventajas adicionales, tal y como se describe en los documentos WO99/21715, EP-A 1074386, EP-A 1074889, WO00/29214, y WO/04030923, WO/04030924, WO/04030925.

15 El precursor de plancha termosensible puede exponerse a modo de imagen directamente con calor, por ejemplo, mediante un cabezal térmico, o indirectamente mediante una luz infrarroja, preferiblemente una luz infrarroja cercana. La luz infrarroja se convierte preferiblemente en calor mediante un compuesto absorbente de luz infrarroja, tal y como se explicó anteriormente. El precursor de plancha de impresión presenta un proceso positivo y depende de la solubilización inducida por calor del aglutinante de la presente invención. El aglutinante es preferiblemente un polímero soluble en un revelador acuoso, más preferiblemente una solución de revelado alcalina acuosa con un pH de entre 7,5 y 14.

20 El precursor de plancha de impresión puede exponerse a una luz infrarroja mediante, por ejemplo LEDs o un láser. Más preferiblemente, la luz empleada para la exposición es un láser que emita luz infrarroja cercana con una longitud de onda en el intervalo de entre 750 hasta alrededor de 1.500 nm, más preferiblemente de entre 750 y 1.100 nm, como un diodo láser semiconductor, un láser Nd:YAG o un láser Nd:YLF. La potencia de láser necesaria depende de la sensibilidad del precursor de plancha, el tiempo de residencia por pixel del haz de láser, que está determinado por el diámetro de punto (el valor típico de las filmadoras modernas se encuentra en $1/e^2$ de intensidad máxima: 5-25 μm), la velocidad de escaneado y la resolución del aparato de exposición (es decir, el número de píxeles direccionables por unidad de distancia lineal, a menudo expresados en puntos por pulgada o dpi; valor típico: 1000-4000 dpi).

30 Comúnmente se utilizan dos tipos de aparatos de exposición láser: filmadoras con tambor interno (ITD) y filmadoras con tambor externo (XTD). Las filmadoras ITD para las planchas térmicas suelen caracterizarse por una velocidad de escaneado muy elevada de hasta 500 m/seg y pueden requerir una potencia de láser de varios vatios. Las filmadoras XTD para planchas térmicas que tienen una potencia de láser normal de alrededor de 200 mW hasta alrededor de 1 W operan a una velocidad de escaneado inferior, por ejemplo desde 0,1 hasta 10 m/seg. Una filmadora XTD equipada con uno o más diodos láser que emita en el intervalo de longitud de onda de entre 750 y 850 nm constituye una realización especialmente preferida del método de la presente invención.

40 Las filmadoras conocidas pueden usarse como aparatos de exposición fuera de prensa, lo que aporta la ventaja de reducir el tiempo de no funcionamiento de la prensa. Las configuraciones de las filmadoras XTD pueden utilizarse también para exposición en prensa, lo que aporta la ventaja un registro inmediato en una prensa multicolor. Los documentos como US 5 174 205 y US 5 163 368 describen más datos técnicos sobre los aparatos de exposición en prensa.

45 Las filmadoras conocidas pueden usarse como aparatos de exposición fuera de prensa, lo que aporta la ventaja de reducir el tiempo de no funcionamiento de la prensa. Las configuraciones de las filmadoras XTD pueden utilizarse también para exposición en prensa, lo que aporta la ventaja de un registro inmediato en una prensa multicolor. Los documentos como US 5 174 205 y US 5 163 368 describen más datos técnicos sobre los aparatos de exposición en prensa.

50 Los precursores de plancha de impresión litográfica preferidos de la presente invención producen una imagen litográfica útil sobre la exposición a modo de imagen con luz infrarroja con una densidad de energía, medida en la superficie de dicho precursor, de 200 mJ/cm^2 o menos, más preferiblemente de 180 mJ/cm^2 o menos, y aún más preferiblemente de 160 mJ/cm^2 o menos. Con una imagen litográfica útil en la plancha de impresión, los puntos del 2 % (a 200 lpi) son perfectamente visibles en al menos 1.000 impresiones en papel.

55 El precursor de plancha de impresión se revela tras la exposición fuera de prensa mediante un líquido de procesado adecuado. En la etapa de revelado, las áreas expuestas de la capa registradora de imagen se retiran al menos parcialmente sin retirar esencialmente las áreas no expuestas, es decir, sin afectar a las zonas expuestas hasta el punto de que torne la aceptación de tinta de las zonas expuestas en inaceptable. El líquido de procesado puede aplicarse a la plancha, por ejemplo, mediante frotación con un paño impregnado, bañado, inmersión, recubrimiento por centrifugación, rociado o vertido, bien manualmente, bien en un aparato de procesado automático. El tratamiento con un líquido de procesado puede combinarse con un frotado mecánico, por ejemplo con un cepillo giratorio. El precursor de plancha de impresión revelado puede, de ser necesario, someterse a un post-tratamiento con agua de aclarado, un agente corrector adecuado o un conservante común en la técnica. Durante la etapa de revelado, preferiblemente se retira también cualquier capa protectora soluble en agua presente. El revelado se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas de entre 20 a 40 °C en unidades de procesado automático comúnmente utilizadas

en la técnica. Por ejemplo, los documentos EP 1 614 538, EP 1 614 539, EP 1 614 540 y WO/2004/071767 ofrecen más detalles sobre la etapa de revelado.

5 La solución de revelado contiene preferiblemente un tampón, como por ejemplo un tampón a base de silicato o un
tampón de fosfato. La concentración del tampón en el revelador preferiblemente varía entre el 3 y el 14 % en peso.
Los reveladores a base de silicato con una proporción de dióxido de silicón a óxido metálico alcalino de al menos 1
aportan ventajas ya que garantizan que la capa de alúmina (de haberla) del sustrato no sufre daños. Los óxidos
metálicos alcalinos incluyen Na_2O y K_2O , y mezclas de los mismos. Una solución de revelador a base de silicato
10 especialmente preferida es una solución de revelador que comprende metasilicato sódico o potásico, es decir, un
silicato en el que la proporción de dióxido de silicón a óxido metálico alcalino sea de 1.

La solución de revelado puede opcionalmente contener otros componentes comunes en la técnica: otras sustancias
tamponadoras, agentes quelantes, tensioactivos, complejos, sales inorgánicas, agentes alcalinos inorgánicos,
15 agentes alcalinos orgánicos, agentes antiespumantes, disolventes orgánicos en pequeñas cantidades, es decir,
preferiblemente inferiores al 10 % en peso y más preferiblemente inferiores al 5 % en peso, azúcares no reductores,
glucósidos, tintes y/o agentes hidrotrópicos. Estos componentes pueden utilizarse solos o combinados.

Para garantizar un procesado estable con una solución de revelador durante un tiempo prolongado, es
especialmente importante controlar la concentración de los ingredientes en el revelador. Por tanto, suele añadirse
20 una solución regeneradora, en lo sucesivo denominada regenerador, a la solución de revelado. Además, puede
añadirse a la solución de revelado más de una solución regeneradora que contenga distintos ingredientes y/o
distintas cantidades de ingredientes. Pueden utilizarse adecuadamente soluciones de silicato metálico alcalino con
contenidos metálicos alcalinos de entre 0,6 a 2,0 moles/l. Estas soluciones pueden tener la misma proporción de
silicio-óxido metálico alcalino que el revelador (generalmente, sin embargo, es inferior) y del mismo modo puede
25 contener opcionalmente otros aditivos. Es ventajoso que el (co)polímero de la presente invención esté presente en
el/los regenerador(es); preferiblemente en una concentración de al menos 0,5 g/l, más preferiblemente en una
concentración de entre 1 y 50 g/l y aún más preferiblemente entre 2 y 30 g/l.

La solución regeneradora tiene preferiblemente un valor de pH de al menos 10, más preferiblemente de al menos 11
30 y aún más preferiblemente de al menos 12.

La etapa de revelado puede estar seguida de una etapa de enjuagado y/o engomado. Una solución de goma
adecuada que puede emplearse se describe por ejemplo en los documentos EP-A 1 342 568 y WO 2005/111727.

35 Para aumentar la resistencia de la plancha de impresión acabada y aumentar así la capacidad del ciclo de prensa
(duración de funcionamiento), el recubrimiento de la plancha preferiblemente se calienta brevemente a temperaturas
elevadas (horneado). La plancha puede secarse antes del horneado o secarse durante el propio proceso de
horneado. Durante la etapa de horneado, la plancha puede calentarse a una temperatura superior a la temperatura
40 de transición vítrea del recubrimiento termosensible, por ejemplo entre 100°C y 300°C durante un periodo de 15
segundos a 5 minutos. En una realización preferida, la temperatura de horneado no supera los 300°C durante el
periodo de horneado. El horneado puede realizarse en hornos de aire caliente convencionales o por irradiación con
lámparas que emitan en el espectro infrarrojo o ultravioleta, por ejemplo, como se describe en los documentos EP 1
588 220 y EP 1 916 101. Pueden emplearse tanto los denominados hornos de horneado estático como dinámico.
45 Como resultado de la etapa de horneado, la resistencia de la plancha de impresión a los limpiadores para planchas,
los agentes de corrección y las tintas de impresión curables por UV aumenta. Este post-tratamiento térmico es
común en la técnica y aparece descrito, entre otros, en los documentos DE 1 447 963, GB 1 154 749 y EP 1 506
854.

Según la presente invención también se ofrece un método para la fabricación de una plancha de impresión litográfica
50 de proceso positivo que comprende las etapas de exposición a modo de imagen del precursor de plancha de
impresión litográfica termosensible de la presente invención a calor y/o a luz infrarroja, seguida del revelado del
precursor expuesto a modo de imagen con un revelador alcalino acuoso de manera que las áreas expuestas se
disuelvan. El precursor obtenido es preferiblemente horneado. El horneado puede realizarse manteniendo la plancha
a una temperatura de entre 200 °C y 300 °C durante un periodo de entre 30 segundos y 2 minutos. La etapa de
55 horneado puede además realizarse de la manera descrita en el párrafo anterior.

La plancha de impresión obtenida de esta manera puede utilizarse para la impresión convencional, denominada
impresión por transferencia húmeda, en la cual se aplican a la plancha la tinta y una solución de mojado acuosa.
Otro método de impresión adecuado utiliza la denominada tinta de líquido único sin una solución de mojado. Las
60 tintas de líquido único adecuadas aparecen descritas en los documentos US 4 045 232, US 4 981 517 y US 6 140
392. En una realización más preferida, la tinta de líquido único comprende una etapa de tinta, también denominada
etapa hidrófoba u oleófila, y una etapa polioliol, tal y como se describe en el documento WO 00/32705.

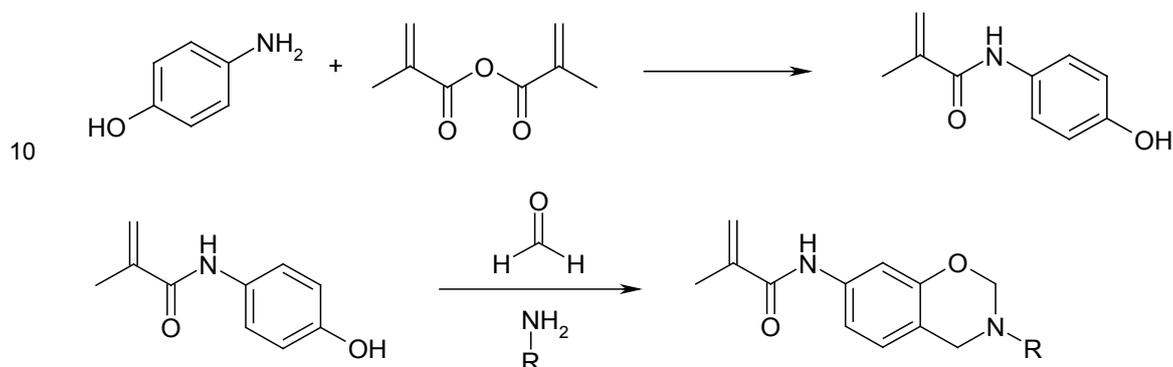
65

EJEMPLOS

I. Síntesis

5 A. Síntesis de monómeros de benzoxazina

La síntesis de los monómeros de benzoxazina de la presente invención 1 a 40 se realiza de acuerdo con el siguiente mecanismo de reacción :



1. Síntesis del monómero de benzoxazina-17

15 Se removieron 5,9 g (0,072 moles) de solución de formaldehído en agua, 3,6 g (0,036 moles) de ciclohexilamina y 0,3 g (0,0036) de trietilamina en 25 ml de 1,4-dioxano o acetato de etilo a 23°C durante 0,2 horas. Se elevó la temperatura hasta los 88°C (reflujo) y se añadieron a la mezcla de reacción 3,2 g (0,018 moles) de *N*-*p*-hidroxifenil metacrilamida (disponible en el mercado a través de Wako Fine Chemicals Co. - CAS 19243-95-9) disueltos en 16 ml de 1,4-dioxano. La mezcla de reacción se removió durante cuatro horas más a 88°C. Se añadieron a la mezcla 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol (0,08 g, 0,0004 moles). La cromatografía de capa fina señaló el final de la reacción sin más purificación. El producto crudo se aisló por evaporación de disolvente en condiciones de presión reducida: rendimiento = 82 %. La pureza del polvo beige claro sin procedimiento de recristalización quedó indicada por ¹H RMN: pureza > 99 %.

20

25

2. Síntesis de los monómeros de benzoxazina 1, 5, 9, 13, 21, 25, 29, 33 y 37

La síntesis de los monómeros 1, 5, 9, 13, 21, 25, 29, 33 y 37 sigue el procedimiento general descrito anteriormente para la síntesis del monómero 17 sustituyendo respectivamente ciclohexilamina por aminas de alquilo, arilo o alicíclicas recogidas en la siguiente Tabla 1.

30

3. Síntesis de los monómeros de benzoxazina 2, 6, 10, 14, 18, 22, 26, 30, 34 y 38

La síntesis de los monómeros 2, 6, 10, 14, 18, 22, 26, 30, 34 y 38 sigue el procedimiento general descrito para la síntesis del monómero 17 sustituyendo *N*-*p*-hidroxifenil metacrilamida por *N*-*p*-hidroxifenil acrilamida (disponible en el mercado a través de Finechemie & Pharma Co. y de China Hallochem Pharma Co.) y utilizando las aminas de alquilo, arilo y alicíclicas adecuadas recogidas en la siguiente Tabla 1.

35

4. Síntesis de los monómeros de benzoxazina 3, 7, 11, 15, 19, 23, 27, 31, 35 y 39

La síntesis de los monómeros 3, 7, 11, 15, 19, 23, 27, 31, 35 y 39 sigue el procedimiento general descrito para la síntesis del monómero 17 sustituyendo *N*-*p*-hidroxifenil metacrilamida por *p*-hidroxifenil metacrilato (disponible en el mercado a través de Finechemie & Pharma Co. y de China Hallochem Pharma Co.) y utilizando las aminas de alquilo, arilo y alicíclicas adecuadas recogidas en la siguiente Tabla 1. Es posible sintetizar *p*-hidroxifenil metacrilato según el documento EP 1 970 367 A2.

40

45

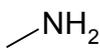
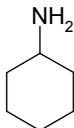
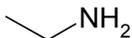
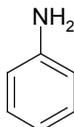
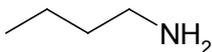
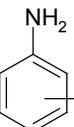
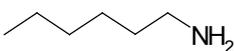
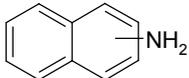
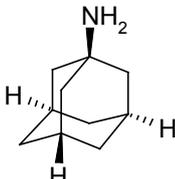
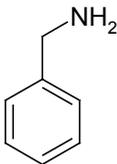
5. Síntesis de los monómeros de benzoxazina 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36 y 40

La síntesis de los monómeros 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36 y 40 sigue el procedimiento general descrito para la síntesis del monómero 17 sustituyendo *N*-*p*-hidroxifenil metacrilamida por *p*-hidroxifenil acrilato y utilizando las aminas de alquilo, arilo y alicíclicas adecuadas recogidas en la siguiente Tabla 1. Es posible sintetizar *p*-hidroxifenil acrilato según el documento EP 1 970 367 A2.

50

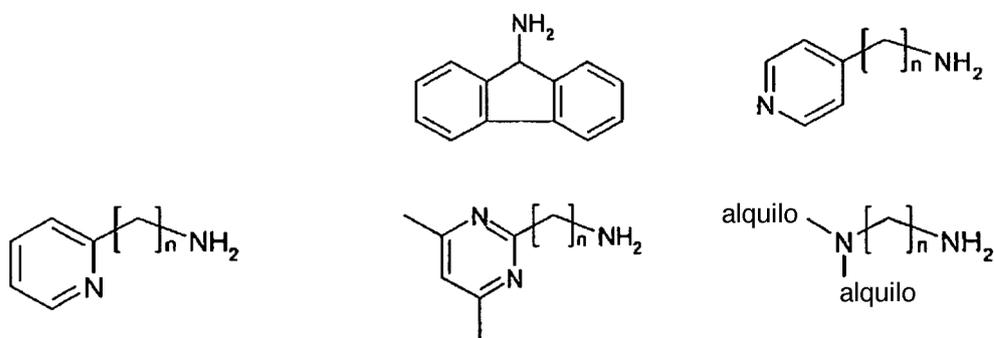
55

Tabla 1: aminas usadas en la síntesis de los monómeros de benzoxazina de la presente invención.

Monómero de benzoxazina	Amina	Monómero de benzoxazina	Amina
1, 2, 3, 4		17, 18, 19, 20	
5, 6, 7, 8		25, 26, 27, 28	
9, 10, 11, 12		29, 30, 31, 32	
13, 14, 15, 16		33, 34, 35, 36	
21, 22, 23, 24		37, 38, 39, 40	

5 La siguiente Tabla 2 incluye además otras aminas adecuadas para su uso en la síntesis de monómeros de benzoxazina.

Tabla 2: aminas adecuadas para su uso en la síntesis de monómeros de benzoxazina.



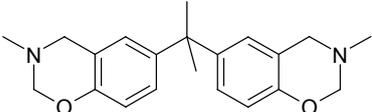
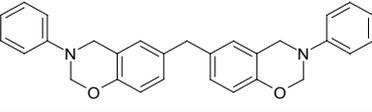
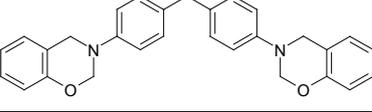
10 Las Tablas 1 y 2 no son exhaustivas y el alcance de la presente invención cubre todos los compuestos de alquilo, alquilo alicíclico o arilo opcionalmente sustituidos que contengan opcionalmente enlaces insaturados y posean un grupo funcional de amina primaria o secundaria. También son de interés para esta invención los compuestos que
 15 contengan opcionalmente enlaces insaturados y posean grupos funcionales de amina primaria o secundaria, incluidos heterociclos, por ejemplo derivados de pirimidina, 2-piridina o 4-piridina o grupos funcionales básicos como aminas terciarias, que pueden añadir basicidad al monómero y mejorar su solubilidad alcalina.

B. Síntesis de agentes reticulantes de benzoxazina

20 Los agentes reticulantes de benzoxazina 1, 2 y 3 (Tabla 3) están disponibles a través de Shikoku Chemicals Co. (Japan). Se presentan como una mezcla de un compuesto parcialmente reaccionado, como especies oligoméricas

que son producidas por la autopolimerización térmica a través de la apertura de anillos.

Tabla 3: estructura de los agentes reticulantes

	Estructura	Proveedor	Composición
Agente reticulante 1, tipo B-m*		Shikoku Chemicals Co.	Mezcla de monómeros y oligómeros Contenido de monómeros : 60 %
Agente reticulante 2, tipo F-a*		Shikoku Chemicals Co.	Mezcla de monómeros y oligómeros Contenido de monómeros : 60-65 %
Agente reticulante 3, tipo P-d*		Shikoku Chemicals Co.	Mezcla de monómeros y oligómeros Contenido de monómeros : 50-65 %

5

* B-m, F-a y P-d son nombres genéricos que reflejan su síntesis.

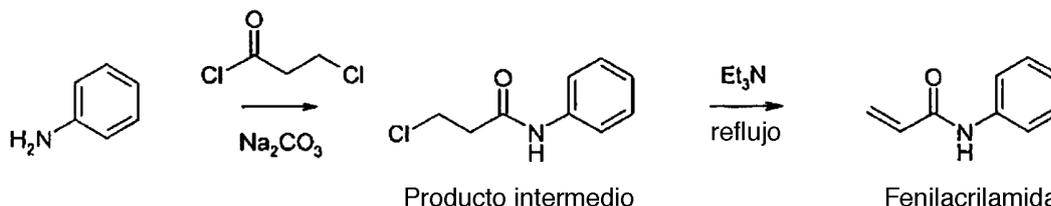
C. Síntesis de acrilamidas

10 1. Síntesis de bencilacrilamida

Se obtuvo bencil acrilamida a partir de la reacción de acilonitrilo y alcohol de bencilo usando una reacción Ritter, tal y como describen Tamaddon et al. en *Tetrahedron Letters* **2007**, 48(21), 3643-3646.

15 2. Síntesis de fenilacrilamida

Se sintetizó fenil acrilamida a través de la reacción de acilación de anilina seguida de la β -eliminación del producto intermedio 3-cloropropionil amida (producto intermedio 1).



20

Se disolvió la anilina (0,1 moles) en acetato de etilo (80 ml). Se añadió Na_2CO_3 (12,72 g, 0,12 moles) disuelto en agua (100 ml) a la mezcla de reacción y se enfrió hasta alcanzar 0°C . Se añadió cloro 3-cloropropionil (13,86 g, 0,11 moles) disuelto en 20 ml de acetato de etilo a lo largo de un periodo de 20 minutos sin dejar de remover. La temperatura se mantuvo a 0°C y se dejó reaccionar durante una hora más a temperatura ambiente. Tras el filtrado, se aisló la etapa orgánica, se lavó dos veces con agua y se secó con MgSO_4 . El disolvente se evaporó a presión reducida y la recristalización de MeOH/agua produjo un producto intermedio 1 (rendimiento = 98 %, mp = $118-120^\circ\text{C}$).

25

El producto intermedio 1 (80 mmoles) y la trietilamina (160 mmoles) se disolvieron en acetato de etilo (170 ml). La mezcla se sometió a reflujo durante 24 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se retiraron las sales por filtrado. Se extrajo la fracción orgánica dos veces con 80 ml de 3 N HCl, se secó con Na_2SO_4 y se evaporó en condiciones de presión reducida. Rendimiento = 89,6 %, mp = $106-108^\circ\text{C}$.

30

D. Síntesis del monómero de benzoxazina-1

35

El monómero de sulfonamida-1 se sintetizó siguiendo el método descrito en el documento EP 894 622 (Fuji Photo Film Co.). La síntesis de sulfonamida-3 fue descrita por Hofmann et al. en *Makromolekulare Chemie* **1976**, 177, 1791-1813.

E. Síntesis de resinas de la presente invención y de resinas comparativas

Las resinas de la presente invención (polímeros de la invención 1 a 13) y el polímero comparativo 1 se prepararon según los siguientes procedimientos. La composición del monómero aparece en la Tabla 4 y la temperatura de iniciación, el tiempo en minutos de la post-iniciación y los pesos moleculares (GPC) aparecen en la Tabla 5.

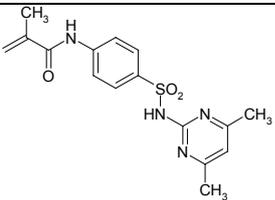
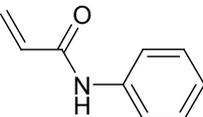
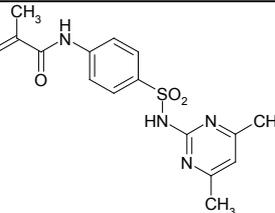
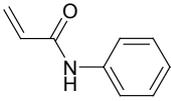
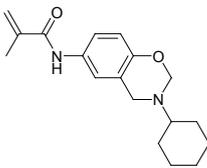
5 En un reactor de 250 ml, se añadieron los monómeros (70 mmoles en total) a 35,4 g de gamma-butilolactona (GBL) y la mezcla se calentó a 140 re moviendo a 200 rpm. Una vez que la mezcla de monómero se disolvió completamente, la mezcla de reacción se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura de iniciación, tal y como indica la Tabla 4. Se añadieron 80 μ l de Trigonox DC-50 (0,14 mmoles, disponible en el mercado a través de AKZO NOBEL) de una vez, e inmediatamente después se añadieron 1.121 μ l de una solución del 25 % en peso de Trigonox-141 (0,7 mmoles, disponible en el mercado a través de AKZO NOBEL) en GBL. Se redujo la temperatura hasta alcanzar la temperatura de post-iniciación. 813 μ l de una solución del 33 % en peso de V-59 (1,4 mmoles, disponible en el mercado a través de Wako Fine Chemical Co.) en 1-metoxi-2-propanol se añadieron a 75°C. Se permitió que la polimerización continuase durante al menos 30 minutos (Tabla 4). La mezcla de reacción se diluyó con 19,0 ml de 1-metoxi-2-propanol. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. La solución aglutinante estaba libre de monómeros residuales. La solución se utilizó directamente para preparar las soluciones de recubrimiento sin purificaciones adicionales. Los polímeros de la invención 10 y 12 se sintetizaron siguiendo el mismo método sustituyendo V-59 para la post-iniciación por 874 μ l de una solución del 20 % en peso de V-601 (1,4 mmoles, disponible en el mercado a través de Wako Fine Chemical Co.) en 1-metoxi-2-propanol y se añadió para la post-iniciación a 105 °C durante 4 horas.

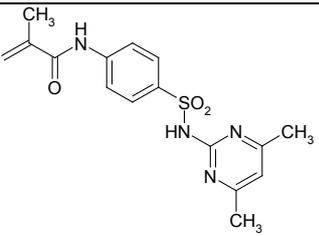
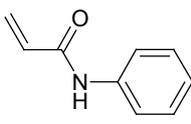
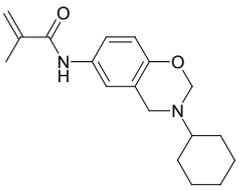
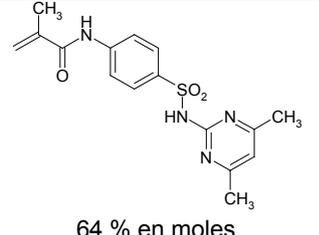
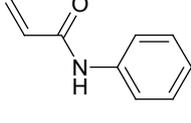
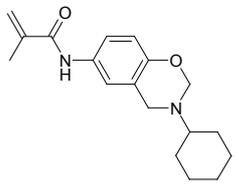
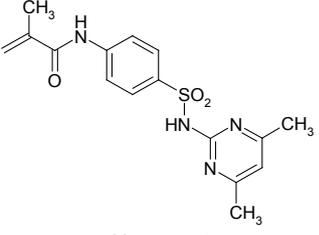
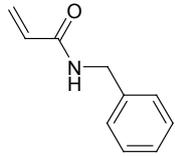
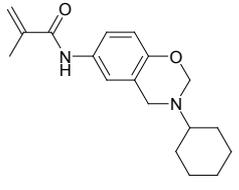
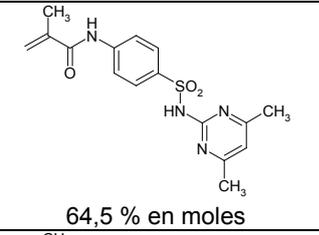
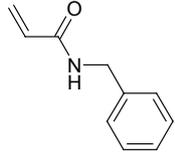
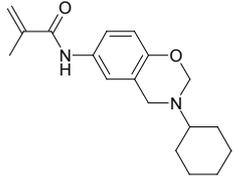
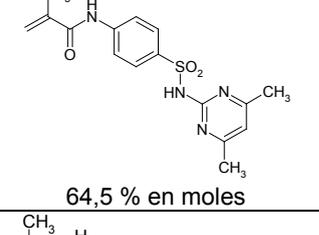
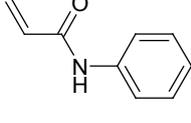
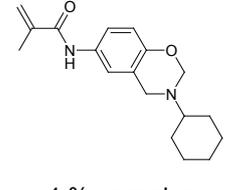
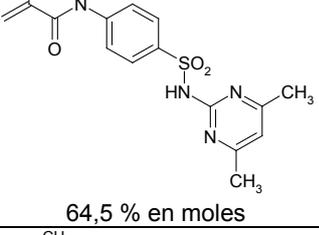
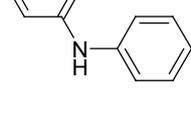
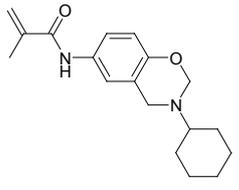
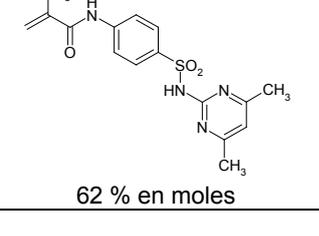
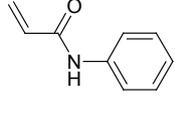
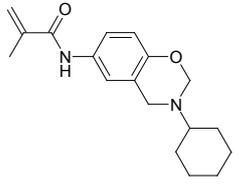
Los polímeros de la invención 1, 5, 6, 7, 8, 11 y 13 se sintetizaron en dimetilacetamida (DMA) como disolvente de reacción. El método es similar al descrito anteriormente, salvo por el hecho de que para la fase de iniciación se usaron 490 μ l de una solución del 33 % en peso de V-59 (0,84 mmoles, disponibles en el mercado a través de Wako Fine Chemical Co.) en DMA a 75°C y que no requiere un precalentamiento a 140 °C para que los monómeros se disuelvan completamente. Tras la post-iniciación, la reacción se precipitó en agua desionizada, se filtró a través de Büchner y se secó en vacío a 45 durante 8 horas. El polvo blanco amarillento estaba libre de monómeros residuales.

30 La presencia de monómeros residuales se analizó usando cromatografía de capa fina y comparándola con muestras originales de los distintos monómeros. Se utilizaron placas Partisil KC18F (suministradas por Whatman) y MeOH/0,5 M NaCl 60/40 como etapa estática y móvil respectivamente. En ninguna muestra se detectaron monómeros residuales.

35 El peso molecular de los copolímeros (M_n , M_w , M_w/M_n) se analizó mediante cromatografía por exclusión de tamaño (CET) utilizando dimetilacetamida/0,21 % LiCl como eluyente y 3 columnas de tipo "B-mixto" calibradas con respecto a patrones de poliestireno lineales. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: composición monomérica del polímero comparativo 1 y de los polímeros de la presente invención 1 a 13.

	Monómero 1	Monómero 2	Monómero 3
Polímero comp. 1	 <p>65 % en moles</p>	 <p>35 % en moles</p>	-
Polímero de la presente invención 1	 <p>64 % en moles</p>	 <p>34 % en moles</p>	 <p>2 % en moles</p>

<p>Polímero de la presente invención 2</p>  <p>64 % en moles</p>	 <p>34 % en moles</p>	 <p>2 % en moles</p>
<p>Polímero de la presente invención 3</p>  <p>64 % en moles</p>	 <p>34 % en moles</p>	 <p>2 % en moles</p>
<p>Polímero de la presente invención 4</p>  <p>64 % en moles</p>	 <p>34 % en moles</p>	 <p>2 % en moles</p>
<p>Polímero de la presente invención 5</p>  <p>64,5 % en moles</p>	 <p>34,5 % en moles</p>	 <p>1 % en moles</p>
<p>Polímero de la presente invención 6</p>  <p>64,5 % en moles</p>	 <p>34,5 % en moles</p>	 <p>1 % en moles</p>
<p>Polímero de la presente invención 7</p>  <p>64,5 % en moles</p>	 <p>34,5 % en moles</p>	 <p>1 % en moles</p>
<p>Polímero de la presente invención 8</p>  <p>62 % en moles</p>	 <p>33 % en moles</p>	 <p>5 % en moles</p>

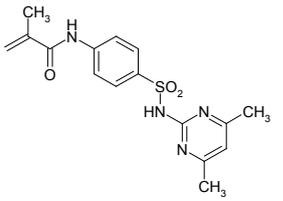
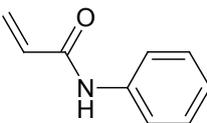
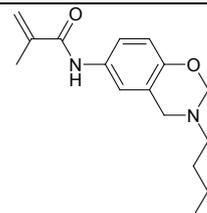
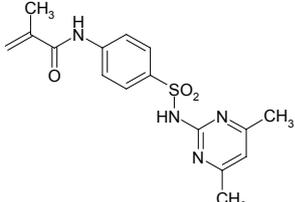
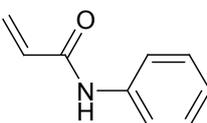
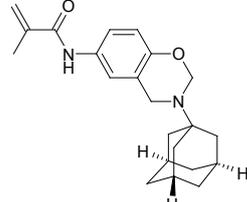
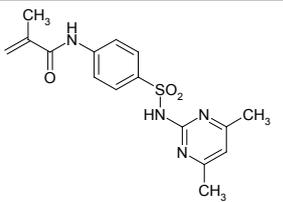
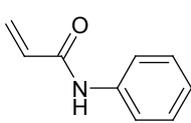
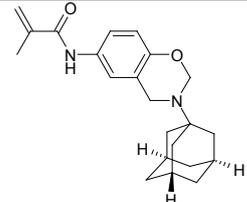
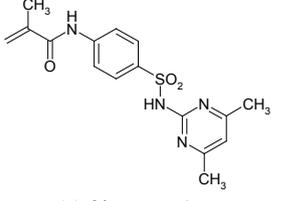
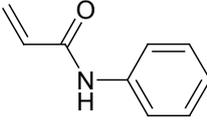
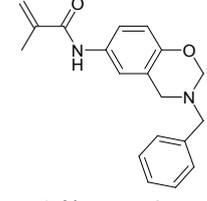
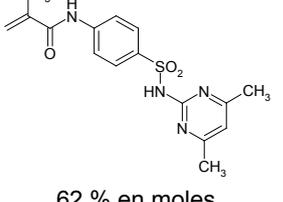
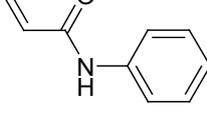
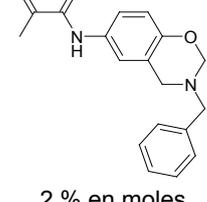
Polímero de la presente invención 9	 <p>62 % en moles</p>	 <p>33 % en moles</p>	 <p>2 % en moles</p>
Polímero de la presente invención 10	 <p>62 % en moles</p>	 <p>33 % en moles</p>	 <p>2 % en moles</p>
Polímero de la presente invención 11	 <p>62 % en moles</p>	 <p>33 % en moles</p>	 <p>2 % en moles</p>
Polímero de la presente invención 12	 <p>62 % en moles</p>	 <p>33 % en moles</p>	 <p>2 % en moles</p>
Polímero de la presente invención 13	 <p>62 % en moles</p>	 <p>33 % en moles</p>	 <p>2 % en moles</p>

Tabla 5: datos experimentales y resultados analíticos

	Temp. de iniciación/ disolvente*	Temp./tiempo de la post- iniciación	M_n	M_w	M_w/M_n
Polímero comp. 1	105°C/GBL	130°C/240 min	40.740	129.760	3,18
Polímero de la presente invención 1	75°C/DMA	75°C/240 min	98.100	462.050	4,71
Polímero de la presente invención 2	102°C/GBL	75°C/240 min	62.200	344.600	5,54
Polímero de la presente invención 3	100°C/GBL	75°C/30 min	56.700	199.580	3,52
Polímero de la presente invención 4	102°C/GBL	NO	54.800	409.360	7,47
Polímero de la presente invención 5	75°C/DMA	75°C/240 min	78.400	248.200	3,16

Polímero de la presente invención 6	75°C/DMA	75°C/120 min	71.600	189.000	2,64
Polímero de la presente invención 7	75°C/DMA	NO	151.200	319.000	2,11
Polímero de la presente invención 8	75°C/DMA	75°C/240 min	56.000	163.300	2,92
Polímero de la presente invención 9	100°C/GBL	75°C/120 min	87.500	501.500	5,73
Polímero de la presente invención 10	100°C/GBL	105°C/240min	48.500	152.400	3,14
Polímero de la presente invención 11	75°C/DMA	75°C/240 min	46.800	102.000	2,18
Polímero de la presente invención 12	100°C/GBL	105°C/240 min	37.000	138.300	3,74
Polímero de la presente invención 13	75°C/DMA	75°C/240 min	46.800	102.000	2,18

*GBL: g-butirolactona; DMA: N,N-dimetilacetamida

II. Preparación del soporte litográfico S-01

5 Se desengrasó una película de aluminio de 0,3 mm de espesor rociando una solución acuosa que contenía 34 g/l de NaOH a 70 °C durante 6 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,6 segundos. A continuación, la película se granuló electroquímicamente durante 8 segundos utilizando una corriente alterna en una solución acuosa que contenía 15 g/l de HCl, 15 g/l de iones de SO_4^{2-} y 5 g/l de iones de Al^{3+} a una temperatura de 37 °C y a una densidad de corriente de alrededor de 100 A/dm² (densidad de carga eléctrica de alrededor de 800 C/dm²).
10 Posteriormente, la película de aluminio se decapó mediante grabado con una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a 80 °C durante 5 segundos y se enjuagó con agua desmineralizada durante 4 segundos. Seguidamente, la película se expuso a oxidación anódica durante 10 segundos en una solución acuosa que contenía 145 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 57 °C y una densidad de corriente de 33 A/dm² (densidad de carga eléctrica de 330 C/dm²).
15 Después se lavó con agua desmineralizada durante 7 segundos, se sometió a un post-tratamiento durante 4 segundos (mediante rociado) con una solución que contenía 2,2 g/l de ácido polivinilfosfónico a 70 °C, se enjuagó con agua desmineralizada durante 3,5 segundos y se secó a 120 °C durante 7 segundos.

20 El soporte resultante se caracterizó por presentar una rugosidad superficial Ra de 0,35-0,4 µm (medida con un interferómetro NT1100) y tenía un peso anódico de 4,0 g/m².

III. Muestras de prueba y precursores de plancha de impresión que comprenden un compuesto de benzoxazina representado por las estructuras (I) o (II)

25 1. Preparación de las muestras de prueba TS-01 a TS-13

Las muestras de prueba TS-01 a TS-13 se obtuvieron aplicando una solución de recubrimiento sobre el soporte litográfico S-01 descrito anteriormente. La solución de recubrimiento contiene los ingredientes definidos en la Tabla 6, disueltos en una mezcla de los siguientes disolventes. 53 % por volumen de tetrahidrofuran, 20 % por volumen de Dowanol PM (1-metoxi-2-propanol, disponible en el mercado a través de DOW CHEMICAL Company) y 27 % por volumen de gamma-butirolactona. La solución de recubrimiento se aplicó en un espesor de recubrimiento mojado de 20 µm y a continuación se secó a 135 °C durante 3 minutos. La cantidad de peso del recubrimiento seco en g/m² de cada uno de los ingredientes se recoge en la Tabla 6.

35

40

Tabla 6: peso del recubrimiento seco

Muestra de prueba	Polímero compar. 1 (1) g/m ²	Crystal Violet (2) g/m ²	Tegoglide 410 (3) g/m ²	Agente reticulante de benzoxazina (4) g/m ²		
				1	2	3
TS-01, comp.	0,660	0,01	0,001	-	-	-
TS-02, inv.	0,660	0,01	0,001	0,02	-	-
TS-03, inv.	0,660	0,01	0,001	0,04	-	-
TS-04, inv.	0,660	0,01	0,001	0,06	-	-
TS-05, inv.	0,660	0,01	0,001	0,08	-	-
TS-06, inv.	0,660	0,01	0,001	-	0,02	-
TS-07, inv.	0,660	0,01	0,001	-	0,04	-
TS-08, inv.	0,660	0,01	0,001	-	0,06	-
TS-09, inv.	0,660	0,01	0,001	-	0,08	-
TS-10, inv.	0,660	0,01	0,001	-	-	0,02
TS-11, inv.	0,660	0,01	0,001	-	-	0,04
TS-12, inv.	0,660	0,01	0,001	-	-	0,06
TS-13, inv.	0,660	0,01	0,001	-	-	0,08

(1) Véase las tablas 4 y 5 arriba,

5 (2) Crystal Violet, disponible en el mercado a través de CIBA-GEIGY,

(3) TEGOGLIDE 410 es un copolímero de polisiloxano y óxido de polialquileño, disponible en el mercado a través de TEGO CHEMIE SERVICE GmbH,

(4) Agente reticulante de benzoxazina 1, 2 y 3 : véase arriba.

10 2. Prueba de resistencia química

La resistencia química de las muestras de prueba se evaluó de la siguiente manera. Parte de cada una de las muestras de prueba TS-01 a TS-13 se colocó en un horno de horneado dinámico (horno dinámico Top Line OG15 de Systemtechnik Haase GmbH) funcionando a una temperatura de 270 °C y 1,1 m/min. El resultado fue la denominada "muestra de prueba horneada".

Posteriormente se aplicó una gota de 40 µl de RevivaPlate (disponible en el mercado a través de Agfa Graphics N.V.) a la superficie del recubrimiento de la muestra de prueba horneada y se dejó durante 3 minutos. Finalmente, se eliminó esta gota con un paño de algodón y la muestra de prueba se enjuagó con agua corriente y se dejó secar.

La pérdida de recubrimiento relativa resultante (PRR) se midió con un densitómetro GretagMacBeth D19c (disponible en el mercado a través de Gretag-Macbeth AG) tal y como se define a continuación:

$$\text{Pérdida de recubrimiento relativa (PRR, \%)} = [1 - (\text{densidad óptica tras 3 minutos de contacto con RevivaPlate} / \text{densidad óptica sin contacto con RevivaPlate})] \times 100$$

*: disponible en el mercado a través de Agfa Graphics N.V.

30 3. Resultados de la prueba de resistencia química

Los resultados del contacto durante 3 minutos con RevivaPlate (limpiador de planchas disponible en el mercado a través de Agfa Graphics N.V.) de las muestras de prueba horneadas se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7: Resultados de la prueba de resistencia química

Muestras de prueba	PRR* (%)
TS-01, comp.	100
TS-02, inv.	43
TS-03, inv.	16

TS-04, inv.	8
TS-05, inv.	2
TS-06, inv.	49
TS-07, inv.	16
TS-08, inv.	7
TS-09, inv.	2
TS-10, inv.	75
TS-11, inv.	24
TS-12, inv.	16
TS-13, inv.	10

* Pérdida relativa de recubrimiento: consultar más arriba.

5 Estos resultados demuestran que los compuestos que comprenden un grupo benzoxazina aportan una mejora sustancial de la resistencia química del recubrimiento tras el horneado.

4. Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-13

10 Los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-13 se obtuvieron aplicando primero una solución de recubrimiento sobre el soporte S-01 descrito anteriormente que contenía los ingredientes definidos en la Tabla 8 disueltos en una mezcla de los siguientes disolventes. 53 % por volumen de tetrahidrofuran, 20 % por volumen de Dowanol PM (1-metoxi-2-propanol, disponible en el mercado a través de DOW CHEMICAL Company) y 27 % por volumen de gamma-butirolactona. La solución de recubrimiento se aplicó en un espesor de recubrimiento mojado de 20 µm y a continuación se secó a 135 °C durante 3 minutos.

15 Tabla 8: composición del primer recubrimiento

Precursor de plancha de impresión	Polímero compar. 1 (1) g/m ²	Crystal Violet (2) g/m ²	Tegoglide 410 (3) g/m ²	Agente reticulante de benzoxazina (4) g/m ²		
				1	2	3
PPP-01, comp.	0,660	0,01	0,001	-	-	-
PPP-02, inv.	0,660	0,01	0,001	0,02	-	-
PPP-03, inv.	0,660	0,01	0,001	0,04	-	-
PPP-04, inv.	0,660	0,01	0,001	0,06	-	-
PPP-05, inv.	0,660	0,01	0,001	0,08	-	-
PPP-06, inv.	0,660	0,01	0,001	-	0,02	-
PPP-07, inv.	0,660	0,01	0,001	-	0,04	-
PPP-08, inv.	0,660	0,01	0,001	-	0,06	-
PPP-09, inv.	0,660	0,01	0,001	-	0,08	-
PPP-10, inv.	0,660	0,01	0,001	-	-	0,02
PPP-11, inv.	0,660	0,01	0,001	-	-	0,04
PPP-12, inv.	0,660	0,01	0,001	-	-	0,06
PPP-13, inv.	0,660	0,01	0,001	-	-	0,08

- 20 (1) Véase las tablas 4 y 5 arriba,
 (2) Crystal Violet, disponible en el mercado a través de CIBA-GEIGY,
 (3) TEGOGLIDE 410 es un copolímero de polisiloxano y óxido de polialquileño, disponible en el mercado a través de TEGO CHEMIE SERVICE GmbH;
 (4) Agente reticulante de benzoxazina 1, 2 y 3 : véase arriba.

Posteriormente, una segunda solución de recubrimiento que contenía los ingredientes recogidos en la Tabla 9 se disolvió en una mezcla de los siguientes disolventes: se aplicó al soporte recubierto un 50 % por volumen de MEK y un 50 % por volumen de Dowanol PM, que es 1-metoxi-2-propanol, disponible en el mercado a través de DOW CHEMICAL Company. La segunda solución de recubrimiento se aplicó en un espesor de recubrimiento mojado de 16 μm y a continuación se secó a 125 °C durante 3 minutos. La cantidad de peso del recubrimiento seco en g/m^2 de cada uno de los ingredientes se muestra en la Tabla 9. De esta manera se obtuvieron los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-13.

Tabla 9: composición del segundo recubrimiento

Segundo recubrimiento	
Ingredientes	g/m^2
Alnovol SPN402 (1)	0,653
SOO94 (2)	0,025
Crystal Violet (3)	0,010
Tegoglide 410 (4)	0,001
TMCA (5)	0,056

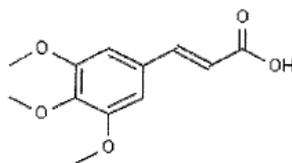
(1) Alnovol SPN402 es una solución del 44,0 % en peso en Dowanol PM de una resina m,p-cresol-cresol-xilenol-formaldehído-novolac, disponible en el mercado a través de Clariant GmbH.

(2) SOO94 es un tinte de cianina absorbente de luz infrarroja, disponible en el mercado a través de FEW CHEMICALS; la estructura química de SOO94 se define anteriormente (IR-1).

(3) Crystal Violet, disponible en el mercado a través de CIBA-GEIGY;

(4) TEGOGLIDE 410 es un copolímero de polisiloxano y óxido de polialquileo, disponible en el mercado a través de TEGO CHEMIE SERVICE GMBH,

(5) TMCA es ácido 3,4,5-trimetoxicinámico :



5. Exposición (filmación) y procesado

Los precursores de plancha de impresión PPP-01 a PPP-13 obtenidos se expusieron con un Creo Trendsetter 3244 (filmadora de tambor externo de Kodak), con un cabezal térmico de 20 W, funcionando a 150 rpm. La resolución de imagen alcanzó los 2.400 dpi. Cada precursor de plancha de impresión se expuso a varias densidades de energía (series de exposición).

Posteriormente, el precursor de plancha de impresión expuesto se procesó en una procesadora Elantrix 85H (aparato de procesado disponible en el mercado a través de Agfa Graphics N.V.). La sección del revelador se llenó con "Energy Elite Improved Developer" (disponible en el mercado a través de Agfa Graphics N.V.) y la sección con goma/goma de acabado con RC795c (disponible en el mercado a través de Agfa Graphics N.V.). La temperatura del revelador se mantuvo a 25 °C, mientras que el tiempo de residencia del revelador alcanzó los 22 segundos.

6. Resultados de la sensibilidad

Se determinó la sensibilidad de las planchas procesadas como la densidad de energía a la cual el tablero de ajedrez de píxeles 1x1 tiene una cobertura de puntos del 52 % (según las mediciones realizadas por el densitómetro GretagMacbeth D19C, disponible en el mercado a través de GretagMacbeth AG). Los resultados de la sensibilidad se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10: resultados de sensibilidad

Plancha de impresión	Sensibilidad en mJ/cm^2
PP-01; <i>COMP.</i>	108
PP-02; <i>INV.</i>	110
PP-03; <i>INV.</i>	102
PP-04; <i>INV.</i>	106
PP-05; <i>INV.</i>	108
PP-06; <i>INV.</i>	108
PP-07; <i>INV.</i>	147
PP-08; <i>INV.</i>	149
PP-09; <i>INV.</i>	136
PP-10; <i>INV.</i>	136
PP-11; <i>INV.</i>	131
PP-12; <i>INV.</i>	136
PP-13; <i>INV.</i>	132

- 5 Los resultados de la Tabla 10 muestran que la sensibilidad obtenida para las planchas de impresión de la invención, es decir, las planchas de impresión que comprenden el compuesto que contiene el grupo benzoxazina, es similar a la sensibilidad de la plancha de impresión de la técnica anterior (la plancha de impresión que no contenía un compuesto de benzaxozina).

10 IV. Muestras de prueba y precursores de plancha de impresión que comprenden los compuestos de benzoxazina representados por las estructuras (III), (V) o (VII)

1. Preparación de las muestras de prueba TS-14 a TS-20

- 15 Las muestras de prueba TS-14 a TS-20 se prepararon siguiendo el mismo procedimiento del Ejemplo 1. La cantidad de peso del recubrimiento seco en g/m^2 de cada uno de los ingredientes de las muestras de prueba TS-14 a TS-20 se indica en la Tabla 11.

Tabla 11: ingredientes de las muestras de prueba TS-14 a TS-20

	TS-14 COMP	TS-15 INV	TS-16 INV	TS-17 INV	TS-18 INV	TS-19 INV	TS-20 INV
Ingredientes	g/m^2						
Polímero comp. 1 (1)	0,660	-	-	-	-	-	-
Crystal Violet(2)	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Tegoglide 410 (3)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Polímero de la presente invención 5 (1)	-	0,660	-	-	-	-	-
Polímero de la presente invención 3 (1)	-	-	0,660	-	-	-	-
Polímero de la presente invención 8 (1)	-	-	-	0,660	-	-	-
Polímero de la presente invención 9 (1)	-	-	-	-	0,660	-	-
Polímero de la presente invención 10 (1)	-	-	-	-	-	0,660	-

Polímero de la presente invención 12 (1)	-	-	-	-	-	-	0,660
--	---	---	---	---	---	---	-------

- (1) Véase las Tablas 4 y 5 arriba,
 (2) Crystal Violet, disponible en el mercado a través de CIBA-GEIGY,
 (3) TEGOGLIDE 410 es un copolímero de polisiloxano y óxido de polialquileño, disponible en el mercado a través de TEGO CHEMIE SERVICE GmbH.

2. Resultados de la prueba de resistencia química

La prueba de resistencia química se realizó en las muestras de prueba horneadas TS-14 a TS-20 siguiendo el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12: resultados de la prueba de resistencia química

Muestras de prueba	PRR* (%)
TS-14, <i>comp.</i>	100
TS-15, <i>inv.</i>	37
TS-16, <i>inv.</i>	18
TS-17, <i>inv.</i>	7
TS-18, <i>inv.</i>	18
TS-19, <i>inv.</i>	25
TS-20, <i>inv.</i>	30

*: Pérdida relativa de recubrimiento: consultar más arriba.

Los resultados demuestran que los compuestos que comprenden un grupo benzoxazina aportan una mejora sustancial de la resistencia química del recubrimiento tras el horneado.

3. Prueba de resistencia a la abrasión

La resistencia mecánica de las planchas de impresión se midió mediante la prueba de resistencia a la abrasión. La resistencia a la abrasión de las muestras de prueba horneadas TS-14 (Ejemplo comparativo) y TS-16 y TS-17 (ambos Ejemplos de la invención) se probó de la siguiente manera.

Se hicieron girar simultáneamente seis sellos de caucho redondos (dureza Shore A de 75) con un diámetro de 15 mm en contacto con la muestra de prueba, y ésta con una carga de 9,5 N cada una mientras el recubrimiento estaba mojado (4 ml de agua desmineralizada por zona de contacto). Se aplicaron cincuenta ciclos de prueba a cada una de las muestras de prueba. Cada ciclo de prueba consistía en 25 segundos de contacto a una velocidad de giro de 100 rpm y 1 segundo sin contacto para permitir que el agua desmineralizada recuperase la zona de contacto.

De esta manera, se comprobaron cinco muestras de cada una de las muestras de prueba TS-14, TS-16 y TS-17, lo que resultó en que un total de 30 zonas de contacto se sometieran a abrasión.

Se realizó de la siguiente manera una evaluación cuantitativa del desgaste resultante de las zonas de contacto de las muestras de prueba. Cada una de las 30 zonas de contacto sometidas a abrasión se escanearon con un escáner HP Scanjet 5590P (disponible en el mercado a través de HP) tanto antes como después de la abrasión por contacto giratorio. La configuración de exposición automática y parámetros de ajuste del color se desconectó y en su lugar se establecieron manualmente los siguientes valores de parámetros de exposición: "0", "-69" y "0" para las zonas más luminosas, las zonas en sombra y los tonos medios respectivamente. Las imágenes resultantes se convirtieron a imágenes en escala de grises de 8 bits (valores de nivel de grises de 0 a 255, en los que 0 representa "negro" y 255 representa "blanco"). El desgaste del recubrimiento se calculó a partir del cambio medido en el valor de nivel de grises del recubrimiento:

Desgaste de recubrimiento relativo (DRR, %) = $[(\text{valor de nivel de grises tras abrasión giratoria} / \text{valor de nivel de grises antes de abrasión giratoria}) - 1] \times 100$

La Tabla 13 muestra los resultados de las muestras de prueba horneadas TS-14, TS-16 y TS-17.

Tabla 13: resultados de la prueba de resistencia a la abrasión

Muestras de prueba	DRR* (%)
TS-14, <i>COMP.</i>	21,4
TS-16, <i>INV.</i>	17,4
TS-17, <i>INV.</i>	12,6

*desgaste de recubrimiento relativo, consultar más arriba.

5 Los resultados demuestran que el compuesto que incluye un grupo benzoxazina mejora significativamente la resistencia a la abrasión de las muestras de prueba tras el horneado.

4. Preparación de los precursores de plancha de impresión PPP-14 y 17

10 Los precursores de plancha de impresión PPP-14 y PPP-17 se obtuvieron recubriendo primero sobre el soporte S-01 descrito anteriormente la solución de recubrimiento definida en la Tabla 14 disuelta en una mezcla de los siguientes disolventes: 53 % por volumen de tetrahidrofuran, 20 % por volumen de Dowanol PM (1-metoxi-2-propanol, disponible en el mercado a través de DOW CHEMICAL Company) y 27 % por volumen de gamma-butirolactona. La solución de recubrimiento se aplicó en un espesor de recubrimiento mojado de 20 μm y a continuación se secó a 135 °C durante 3 minutos.

Tabla 14 : composición del primer recubrimiento de PPP-14 y PPP-17

	PPP-14, COMP	PPP-17, INV
Ingredientes*	g/m ²	g/m ²
Polímero comp. 1 (1)	0,660	-
Crystal Violet (2)	0,010	0,010
Tegoglide 410 (3)	0,001	0,001
Polímero de la presente invención 8 (1)	-	0,660

(1) Véase las tablas 4 y 5 arriba,

(2) Crystal Violet, disponible en el mercado a través de CIBA-GEIGY,

(3) TEGOGLIDE 410 es un copolímero de polisiloxano y óxido de polialquileño, disponible en el mercado a través de TEGO CHEMIE SERVICE GmbH.

25 Posteriormente, una segunda solución de recubrimiento que contenía los ingredientes recogidos en la Tabla 9 anterior (Ejemplo 1) se disolvió en una mezcla de los siguientes disolventes: se aplicó al soporte recubierto un 50 % por volumen de MEK y un 50 % por volumen de Dowanol PM, que es 1-metoxi-2-propanol, disponible en el mercado a través de DOW CHEMICAL Company. La segunda solución de recubrimiento se aplicó en un espesor de recubrimiento mojado de 16 μm y a continuación se secó a 125 °C durante 3 minutos.

5. Exposición (filmación) y procesado

35 Se determinó la sensibilidad de las planchas procesadas como la densidad de energía a la cual el tablero de ajedrez de 1x1 píxeles tiene una cobertura de puntos del 52 % (según las mediciones realizadas por el densitómetro GretagMacbeth D19C, disponible en el mercado a través de GretagMacbeth AG). Los resultados de la sensibilidad se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15: resultados de sensibilidad

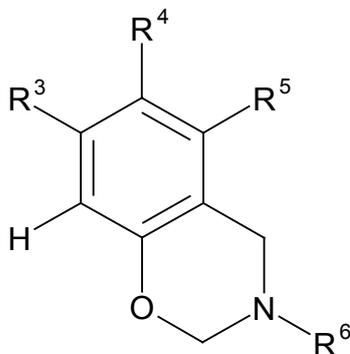
Plancha de impresión	Sensibilidad en mJ/cm ²
PP-14, <i>COMP.</i>	103
PP-17, <i>INV.</i>	108

Los resultados de la Tabla 15 muestran que la sensibilidad obtenida para las planchas de impresión de la invención, es decir, las planchas de impresión que comprenden el compuesto que contiene el grupo benzoxazina, es similar a la sensibilidad de la plancha de impresión de la técnica anterior (la plancha de impresión que no contenía un compuesto de benzaxozina).

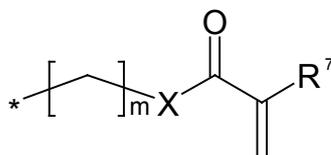
5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un precursor de plancha de impresión litográfica positiva que comprende, sobre un soporte que tiene una superficie hidrófila o que está provisto de una capa hidrófila, un recubrimiento termosensible y/o fotosensible que incluye un agente absorbente de rayos infrarrojos y un compuesto que incluye un grupo benzoxazina.
2. Un precursor de plancha de impresión de la reivindicación 1, en el que el compuesto que incluye un grupo benzoxazina es una resina soluble en álcali.
- 10 3. Un precursor de plancha de impresión de la reivindicación 2, en el que la resina soluble en álcali comprende una unidad monomérica derivada del monómero que tiene la siguiente estructura (V):



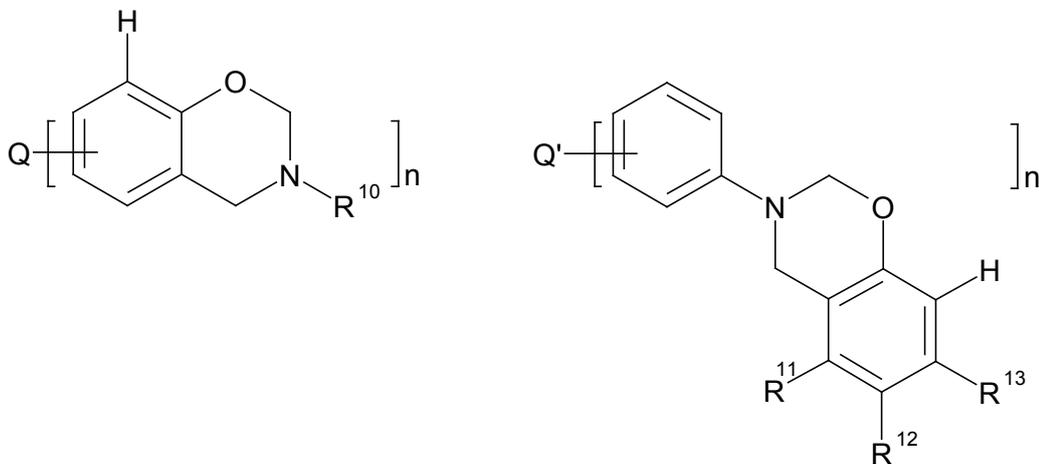
- 15 en la que
 R³ a R⁶ representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, aralquilo, heteroaralquilo, (di)alquilamina, arilo o heteroarilo lineal, ramificado o cíclico opcionalmente sustituido o un grupo funcional estructural que comprende un grupo polimerizable etilénicamente insaturado y/o combinaciones de los mismos, R³ y R⁴ y R⁴ y R⁵ juntos pueden representar los átomos necesarios para formar una o más estructuras cíclicas, y
- 20 con la condición de que al menos uno de los elementos R³ a R⁶ representa o comprende un grupo funcional estructural que incluye un grupo polimerizable etilénicamente insaturado.
- 25 4. Un precursor de plancha de impresión de la reivindicación 3, en el que el grupo polimerizable etilénicamente insaturado se representa por la fórmula



- 30 en la que
 X representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un átomo de nitrógeno opcionalmente sustituido, m representa 0, 1 o un número entero superior a 1, y R⁷ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo ácido carboxílico o un grupo éster, y
 * representa el enlace a través del cual el grupo polimerizable etilénicamente insaturado es unido a la estructura (V).
- 35 5. Un precursor de plancha de impresión de cualquiera de las reivindicaciones 2-4, en el que la resina soluble en álcali contiene de 0,5 a 10 % en moles de la unidad monomérica de la estructura (V).
- 40 6. Un precursor de plancha de impresión de cualquiera de las reivindicaciones 2-5, en el que la resina soluble en álcali contiene además una unidad monomérica seleccionada de entre un acrilato, un metacrilato, un estireno, una acrilamida, una metacrilamida o una maleimida, o una unidad monomérica que incluye un grupo sulfonamida.
- 45 7. Un precursor de plancha de impresión de cualquiera de las reivindicaciones 2-6, en el que la resina soluble en álcali contiene también una unidad monomérica que incluye un grupo sulfonamida representada por -NRⁱ-SO₂⁻, -SO₂-NR^k, en el que cada uno de Rⁱ y R^k representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alcanilo opcionalmente sustituido, un grupo alqueno

opcionalmente sustituido, un grupo alquileno opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilo opcionalmente sustituido, un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido, un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido o un grupo heteroaralquilo opcionalmente sustituido o combinaciones de los mismos.

- 5
8. Un precursor de plancha de impresión de la reivindicación 7, en el que la resina soluble en álcali contiene de 50 a 80 % en moles de la unidad monomérica que incluye un grupo sulfonamida.
- 10
9. Un precursor de plancha de impresión de la reivindicación 1 en el que el compuesto que contiene un grupo benzoxazina se representa mediante una de las siguientes estructuras :



en las que

- 15
- Q y Q' representan independientemente un grupo alquilideno o heteroalquilideno opcionalmente sustituido, un átomo de nitrógeno opcionalmente sustituido, un átomo de oxígeno, un grupo sulfona, un grupo sulfóxido, un grupo carbonilo, un grupo tioéter, un grupo tiol o un grupo óxido de fosfina,
- 20
- R¹⁰ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquilo alicíclico, aralquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido,
- R¹¹, R¹² y R¹³ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquilo alicíclico, aralquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, y
- n y n' representan independientemente un número entero de 1 a 4.

10. Un precursor de plancha de impresión de la reivindicación 9, en el que la cantidad en el recubrimiento del compuesto que comprende un grupo benzoxazina es de entre 0,01 g/m² y 1 g/m².
11. Un precursor de plancha de impresión de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el recubrimiento comprende dos capas, una primera capa que comprende el compuesto que incluye un grupo benzoxazina y una segunda capa aplicada sobre la primera capa y que contiene una resina fenólica.
12. Un método para fabricar una plancha de impresión litográfica positiva que comprende las siguientes etapas :
- a) exponer, a modo de imagen, un precursor de plancha de impresión litográfica termosensible de cualquiera de las reivindicaciones anteriores a calor y/o rayos infrarrojos,
- b) revelar el precursor expuesto a modo de imagen con una solución alcalina acuosa de manera que las áreas expuestas se disuelvan,
- c) hornear la plancha obtenida.