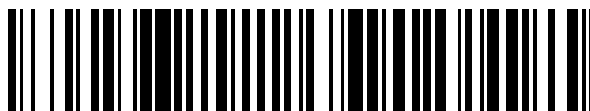


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 701**

51 Int. Cl.:

C08F 8/28 (2006.01)

B41M 5/36 (2006.01)

B41C 1/10 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2006 E 06752764 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 1885759**

54 Título: **Copolímeros de acetal que absorben en el infrarrojo cercano térmicamente reactivos, métodos de preparación y métodos de uso**

30 Prioridad:

03.06.2005 US 686917 P

04.10.2005 US 722977 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.04.2013

73 Titular/es:

AMERICAN DYE SOURCE, INC. (100.0%)

555 MORGAN BOULEVARD

BAIE D'URFE, QUEBEC H9X 3T6, CA

72 Inventor/es:

NGUYEN, MY, T. y

LOCAS, MARC, ANDRÉ

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 401 701 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

Copolímeros de acetal que absorben en el infrarrojo cercano térmicamente reactivos, métodos de preparación y métodos de uso

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a nuevos copolímeros de acetal. Más específicamente, los nuevos copolímeros son copolímeros que absorben en el infrarrojo cercano térmicamente reactivos. Esta invención se extiende además a los métodos de preparación y métodos de uso de los nuevos materiales. Los nuevos copolímeros de acetal son particularmente útiles en la preparación de placas de impresión litográfica para tecnologías de impresión de ordenador a placa y offset digital, pero su utilidad también se extiende a aplicaciones de fotorresistencia, desarrollo rápido de prototipos de paneles de circuitos impresos y desarrollo de sensores químicos.

Antecedentes de la invención

- 15 El uso de copolímeros de acetal para la producción de placas de impresión offset litográfica es muy conocido en la técnica anterior debido a sus excelentes propiedades de formación de película, buena resistencia mecánica y resistencia química superior en la prensa. Por ejemplo, las patentes US 5.698.360 y 5.849.842 enseñaron a preparar y utilizar copolímeros de acetal que contienen grupos funcionales sulfonamido como resinas de unión en composiciones fotosensibles a UV usadas para placas de impresión offset litográfica negativas convencionales. De manera similar, la patente US 5.925.491 y 5.985.996 enseñaba que el uso de copolímeros de acetal que contienen grupos funcionales amido terminados bien con hidrógeno, hidrocarburo C1-C8 saturado, hidrocarburo C1-C8 insaturado o grupos funciones ácido carboxílico como resinas de unión en composiciones fotosensibles a UV da lugar a velocidades de exposición y revelado mejoradas. Además, las patentes US 6.087.066 y 6.270.938 enseñaron que los copolímeros de acetal que contienen grupos funcionales meleinimido, funilvinilideno, tienilvinilideno y pirrolivinilideno usados como resinas de unión en composiciones fotosensibles a UV también dan lugar a velocidades de exposición y revelado mejoradas. También, las patentes US 6.596.460 y 6.808.858 enseñaron a preparar y usar copolímeros de acetal que contienen grupos funcionales azido, ácido carboxílico o ácido sulfónico como resinas de unión en composiciones fotosensibles a UV para mejorar las velocidades de exposición y revelado.

- 30 Las placas de impresión offset litográfica de trabajo en positivo que contienen revestimientos poliméricos sensibles a radiación láser de infrarrojo cercano (NIR) también son conocidas en la técnica anterior. Por ejemplo, Parsons, WO 9739894A1; Nagasaka, EP 0823327B1; Miyake, EP 0909627A1; West, WO 9842507A1; y Nguyen, WO 9911458A1 enseñaban a preparar revestimiento sensible al calor que comprende una sustancia polimérica, un compuesto que absorbe en el infrarrojo cercano y un compuesto que inhibe la disolución. En estas composiciones de revestimiento, los compuestos que absorben en el infrarrojo y los que inhiben la disolución impiden que la sustancia polimérica se disuelva en el revelador líquido formando una estructura de red mediante enlaces de hidrógeno o interacciones iónicas. Después de la formación de imágenes con la luz láser de infrarrojo cercano, esta estructura de red se interrumpe y así, el área expuesta se vuelve más soluble en el revelador líquido, mientras que la estructura de red de las áreas no expuestas se conserva y evita la disolución de este área (área de imagen). Sin embargo, la diferencia en solubilidad entre las áreas expuestas y no expuestas varía durante el almacenamiento y utilización, lo que hace que estas placas de impresión litográfica sean muy difíciles de procesar. Para las placas de impresión que están recién fabricadas, la estructura de red en la composición de revestimiento es relativamente débil y el área no expuesta probablemente sea atacada por el revelador líquido durante el procesamiento, lo que da lugar a una baja calidad de la imagen. Si las placas de impresión se han almacenado durante algún tiempo, la estructura de red en la composición de revestimiento es muy fuerte y dificulta la eliminación del área expuesta al láser con el revelador líquido. Este fenómeno también da lugar a una baja calidad de la imagen de los productos impresos debido al tono de fondo que se produce en dichos casos.

- 45 Se han enseñado diferentes estrategias en la técnica anterior para superar los problemas mencionados anteriormente. Por ejemplo, la patente US 6.461.795 enseñaba que, con el fin de acelerar la formación de una estructura de red estable en la composición de revestimiento, las placas de impresión litográfica deben calentarse a una temperatura preferible entre 50 y 60°C en una atmósfera de humedad relativa baja durante varias horas antes del transporte a los consumidores. Alternativamente, la patente US 6.613.494 enseñaba a aplicar una capa superior fina para proteger el área no expuesta del revestimiento polimérico del ataque del revelador líquido.

- 50 La patente US 6.420.087 enseñaba a preparar composiciones de revestimiento para placas de impresión litográfica de trabajo en positivo que contienen compuestos siloxano que actúan como agentes protectores de la imagen que reducen la disolución de las áreas no expuestas durante el revelado. Sin embargo, la presencia de estos compuestos siloxano dificulta el revestimiento de las placas con técnicas de revestimiento de rodillos, causó separación de fases en la disolución de revestimiento y provocó la aparición de poros. Además, estos compuestos siloxano no son solubles en reveladores alcalinos, lo que causa la acumulación de sedimento en el procesador, redepósito en las placas de impresión y una vida media más corta del revelador.

La solicitud de patente WO WO04020484A1 enseñaba a preparar composiciones de revestimiento que consisten en copolímeros de acetal que contienen grupos laterales que terminan en ácido carboxílico, ácido sulfónico y ácido fosfórico, resina Novolak, tintes que absorben en el infrarrojo cercano, tintes visibles y agentes protectores de la imagen para uso en la producción de placas de impresión offset litográfica de trabajo en positivo térmicamente sensibles que tienen una alta resistencia química. Dichas composiciones de revestimiento requieren un tratamiento con calor posterior a la producción de un día a 50°C con el fin de evitar que el área de la imagen sea atacada por el revelador.

Las patentes US 6.255.033 y 6.541.181 enseñaban a preparar copolímeros de acetal que contienen grupos funcionales ácido carboxílico, hidroxilo, haluro, metoxi y acetileno para uso como resinas de unión en la producción de placas de impresión offset litográfica de trabajo en positivo en las que pueden formarse imágenes con radiación láser de infrarrojo cercano. Es importante indicar que estas composiciones de revestimiento requieren un agente promotor de la adhesión, un tinte que absorbe en el infrarrojo cercano que convierte la luz en calor y una gran cantidad de visible actúa como un inhibidor de la disolución. En la práctica, se requiere un nivel alto de carga de tinte infrarrojo cercano y tinte visible para diferenciar las áreas expuestas y no expuestas durante el revelado. Sin embargo, la presencia de dicha gran cantidad de moléculas orgánicas pequeñas en las composiciones de revestimiento reduce la resistencia mecánica del revestimiento, causa hiperluminosidad durante el almacenamiento y una tinción severa del procesador durante el proceso de revelado después de la formación de imágenes.

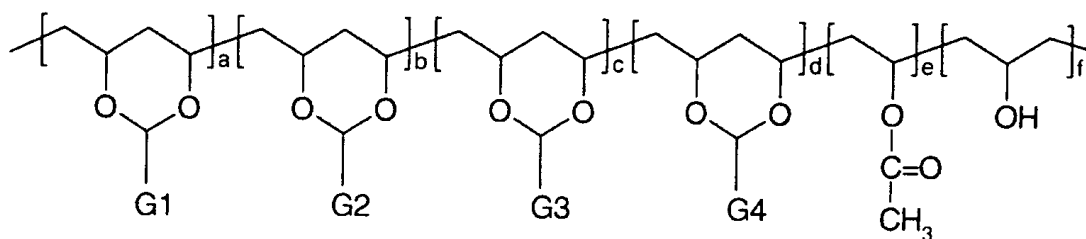
Las patentes US 6.124.425 y 6.177.182 enseñaban a preparar composiciones de revestimiento poliméricas sensibles al calor para placas de impresión litográfica de trabajo en positivo que comprenden cromóforos que absorben en el infrarrojo cercano injertados en la estructura de polímeros basados en Novolak, acrilato o metacrilato. Opcionalmente, estas composiciones de revestimiento pueden contener otras resinas de unión y aditivos formadores de película. Desafortunadamente, estas composiciones de revestimiento son difíciles de funcionalizar, tienen una resistencia mecánica solo limitada, producen placas con una vida relativamente corta y no pueden usarse con tintas UV sin horneado.

Así, todavía existe una necesidad de nuevas composiciones de revestimiento poliméricas para placas de impresión litográfica. La presente invención busca cumplir con estas necesidades y otras necesidades.

Resumen de la invención

Más específicamente, según la presente invención, se proporciona un copolímero de acetal que tienen unido a él un segmento que absorbe radiación que tiene al menos un pico de absorción fuerte entre 700 y 1.100 nm y al menos un pico de absorción fuerte entre 400 y 700 nm.

Más específicamente, el copolímero de la presente invención tiene la estructura general siguiente:



en la que:

- G1 representa un segmento de procesamiento que proporciona solubilidad en disoluciones acuosas que tienen un pH entre 2,0 y 14,0 y es un compuesto alquilo o arilo que contiene un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico, dialquilamino, sales de trialquilamonio, óxido de etileno y óxido de propileno;
- G2 representa un segmento de procesamiento que proporciona propiedades formadoras de película y solubilidad en un disolvente orgánico y es un alquilo C₁-C₁₀ o un arilo sustituido con alquilo C₁-C₁₀;
- G3 representa un segmento reactivo térmico que sufre cambios químicos o físicos después de exposición a radiación en el infrarrojo cercano y es un compuesto alquilo o arilo que contiene un grupo funcional que puede participar en la formación de un enlace de hidrógeno o iónico;

- G4 representa un segmento que absorbe radiación que tiene uno o más picos de absorción fuerte entre 700 y 1.100 nm y al menos un pico de absorción fuerte entre 400 y 700 nm y tiene la estructura general siguiente:

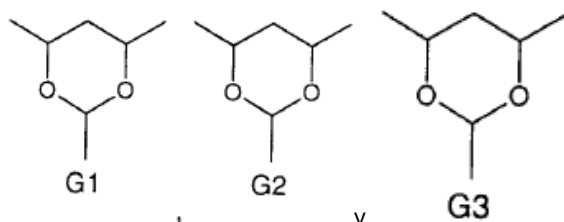


en la que:

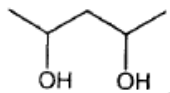
- 5 NIR es un cromóforo que absorbe en el infrarrojo cercano que tiene uno o más picos de absorción fuerte entre 700 y 1.100 nm y al menos un pico de absorción fuerte entre 400 y 700 nm;

X es un grupo espaciador que une dicho cromóforo que absorbe en el infrarrojo cercano a dicha estructura de copolímero de acetal;

- a, b, c, d, e y f pueden variar de 0,02 a 0,98; y



- 10 • cualquiera de , y pueden reemplazarse independientemente por



La presente invención también se refiere al uso del copolímero de la invención en la preparación de un revestimiento y a revestimientos que comprenden el copolímero de la invención o una mezcla de éste.

- 15 Los revestimientos de la invención pueden usarse en placas de impresión litográfica, aplicaciones de fotorresistencia, desarrollo rápido de prototipos de paneles de circuitos impresos o desarrollo de sensores químicos.

La presente invención también se refiere a placas de impresión litográfica, fotorresistencias y sensores químicos que comprenden el copolímero de la invención o una mezcla de éste.

- 20 La invención también se refiere a procesos para preparar el copolímero de la invención. Un primer proceso comprende hacer reaccionar alcohol polivinílico con un cromóforo NIR que contiene un grupo funcional aldehído en la presencia de un ácido que actúa como catalizador. Otro proceso comprende hacer reaccionar un copolímero de acetal que contiene un primer grupo funcional con un cromóforo NIR que contiene un segundo grupo funcional, en el que:

- cuando dicho primer grupo funcional es un ácido carboxílico, dicho segundo grupo funcional es un amino,
 - cuando dicho primer grupo funcional es un amino, dicho segundo grupo funcional es un ácido carboxílico,
 - cuando dicho primer grupo funcional es un mercapto o un hidroxilo, dicho segundo grupo funcional es un haluro de ácido, y
 - cuando dicho primer grupo funcional es un haluro, dicho segundo grupo funcional es un mercapto o un hidroxilo ácido.
- 25

Otras realizaciones y alcance adicional de la aplicabilidad de la presente invención serán evidentes a partir de la descripción detallada proporcionada posteriormente en la presente memoria. Debe entenderse, sin embargo, que esta descripción detallada, aunque indica las realizaciones preferidas de la invención, sólo se proporciona como ilustración, ya que varios cambios y modificaciones serán evidentes para los expertos en la técnica.

30

Descripción breve de los dibujos

En los dibujos adjuntos:

La Figura 1 es la estructura ideal de los copolímeros de acetal que absorben en el infrarrojo cercano térmicamente reactivos M1-S01 y M2-S02;

5 La Figura 2 es la estructura ideal del copolímero de acetal que absorbe en el infrarrojo cercano térmicamente reactivo M1-S02;

La Figura 3 es la estructura ideal del copolímero de acetal que absorbe en el infrarrojo cercano térmicamente reactivo M1-S03;

10 La Figura 4 es la estructura ideal del copolímero de acetal que absorbe en el infrarrojo cercano térmicamente reactivo M1-S04;

La Figura 5 es la estructura ideal del copolímero de acetal que absorbe en el infrarrojo cercano térmicamente reactivo M1-S05;

La Figura 6 es la estructura ideal del copolímero de acetal que absorbe en el infrarrojo cercano térmicamente reactivo M1-S06;

15 La Figura 7 es la estructura ideal del copolímero de acetal que absorbe en el infrarrojo cercano térmicamente reactivo M1-S07;

La Figura 8 es la estructura ideal del copolímero de acetal que absorbe en el infrarrojo cercano térmicamente reactivo soluble en agua M1-W01;

20 La Figura 9 es la estructura ideal del copolímero de acetal que absorbe en el infrarrojo cercano térmicamente reactivo soluble en agua M1-W02;

La Figura 10 es la estructura ideal del precursor del copolímero de acetal que no absorbe en el infrarrojo cercano soluble en disolvente S01;

La Figura 11 es la estructura ideal del copolímero de acetal que absorbe en el infrarrojo cercano térmicamente reactivo M2-S01;

25 La Figura 12 es la estructura ideal del copolímero de acetal que no absorbe en el infrarrojo cercano soluble en disolvente S02;

La Figura 13 es la estructura ideal del copolímero de acetal que absorbe en el infrarrojo cercano térmicamente reactivo soluble en agua M2-W01;

30 La Figura 14 es la estructura ideal del copolímero de acetal que absorbe en el infrarrojo cercano térmicamente reactivo soluble en agua M2-W02.

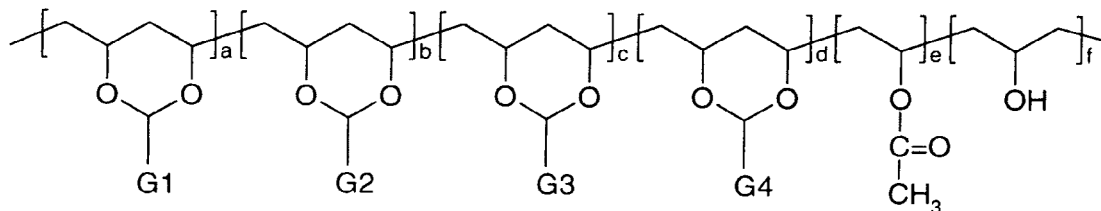
Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a nuevos copolímeros de acetal que absorben en el infrarrojo cercano térmicamente reactivos que sufren cambios químicos y físicos después de exposición a radiación en el infrarrojo cercano.

35 Más específicamente, el copolímero de acetal de la invención tiene unido a él un segmento que absorbe radiación que presenta al menos un pico de absorción fuerte entre 700 y 1.100 nm.

Los copolímeros de la invención pueden tener un peso molecular mayor de aproximadamente 5.000 g/mol. Pueden ser solubles en disolventes orgánicos y/o en disoluciones acuosas.

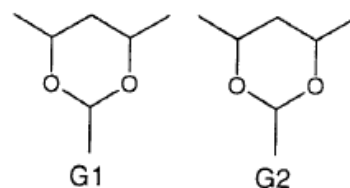
Los copolímeros de la invención tienen la estructura general siguiente:



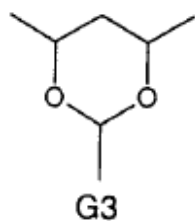
1 - Fórmula I

en la que:

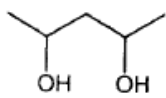
- 5
- G1 representa un segmento de procesamiento que proporciona solubilidad en disoluciones acuosas que tienen un pH entre 2,0 y 14,0;
 - G2 representa un segmento de procesamiento que proporciona propiedades formadoras de película y solubilidad en disolventes orgánicos, tales como alcohol, cetona y ésteres;
- 10
- G3 representa un segmento reactivo térmico que sufre cambios químicos y físicos después de exposición a radiación en el infrarrojo cercano;
 - G4 representa un segmento que absorbe radiación que presenta uno o más picos de absorción fuerte entre 700 y 1.100 nm. Opcionalmente, G4 puede presentar también picos de absorción fuerte entre 400 y 1.100 nm;
 - a, b, c, d, e y f son proporciones molares que pueden variar de 0,02 a 0,98.



Cuando G1, G2 y/o G3 está ausente, la unidad de repetición siguiente del copolímero

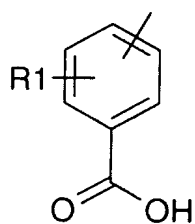


se reemplaza por

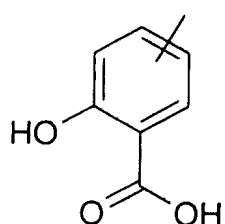


15

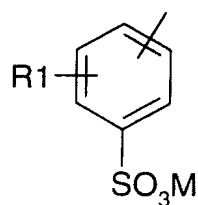
Los segmentos G1 son compuestos alquilo y arilo que contienen grupos funcionales hidroxilo, ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico, dialquilamino, sales de trialquilamonio, óxido de etileno u óxido de propileno. Más específicamente, los segmentos G1 de esta invención pueden ser:



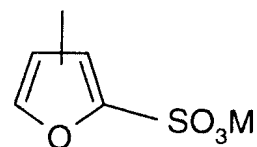
2



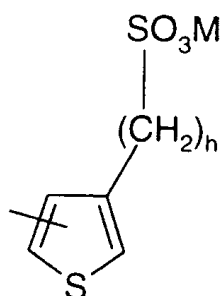
3



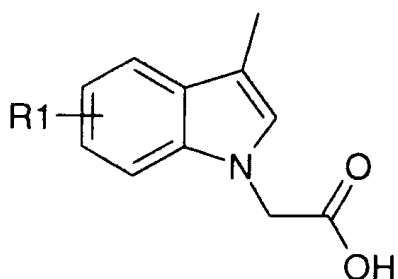
4



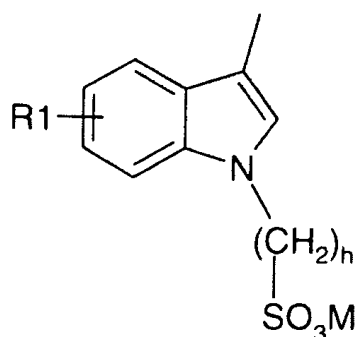
5



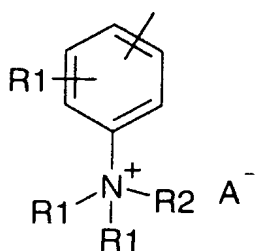
6



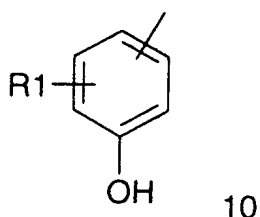
7



8



9



10

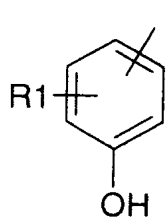
en los que:

- 5
- R1 es H, alquilo C1-C8, alcoxi o haluro;
 - R2 es alquilo C1-C8 o alcoxi;
 - M es hidrógeno o sodio;
 - A es haluro.

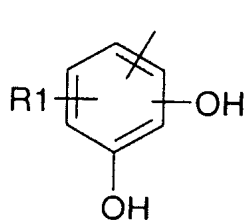
Los segmentos G2 de esta invención son alquilo C1-C10 y grupos arilo sustituidos con alquilo.

- 10
- Los segmentos G3 de la invención pueden ser compuestos alquilo y arilo que contienen grupos funcionales que pueden participar en la formación de enlaces de hidrógeno o enlaces iónicos tales como -OH, -SH, -CONHR, -NH₂, -NHR, -NH-

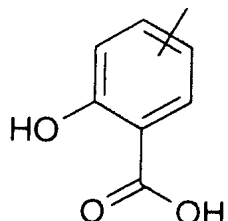
CO-NHR, en los que R es hidrógeno, cadena alquilo C1-C10 o un grupo arilo sustituido. Más específicamente, G3 puede ser:



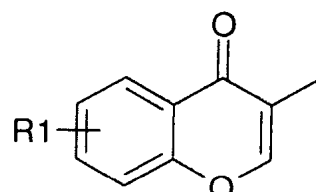
11



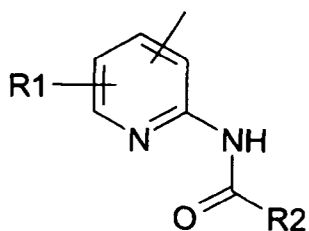
12



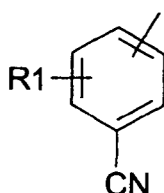
13



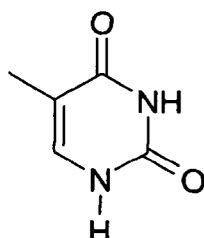
14



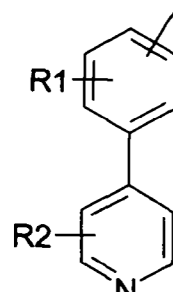
15



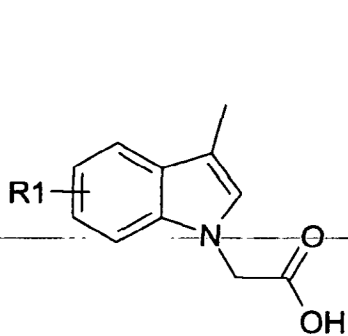
16



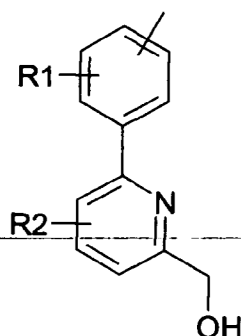
17



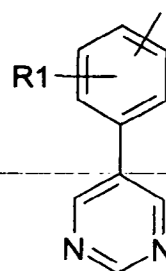
18



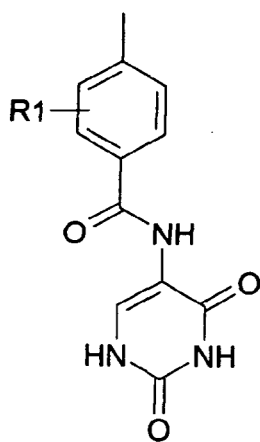
19



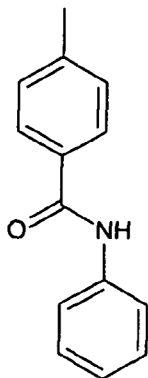
20



21



22



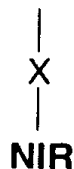
23

en los que:

- R1 es H, alquilo C1-C8, alcoxi o haluro;
- R2 es alquilo C1-C8 o alcoxi.

- 5 Los segmentos G3 también pueden contener grupos funcionales que pueden participar en la formación de un enlace covalente, tal como acrilato, metacrilato y éter de vinilo.

Los segmentos G4 de esta invención contienen:



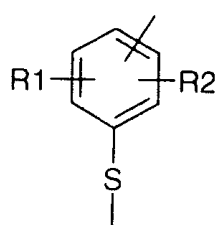
24 - Fórmula 2

10 en la que:

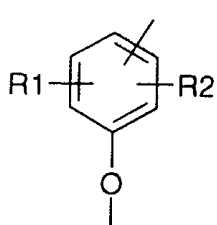
- NIR es un cromóforo que absorbe en el infrarrojo cercano que presenta uno o más picos de absorción fuerte entre 700 y 1.100 nm y puede presentar opcionalmente picos de absorción fuerte entre 400 y 700 nm;
- X es un grupo espaciador que une el cromóforo que absorbe en el infrarrojo cercano a la estructura de copolímero de acetal.

15

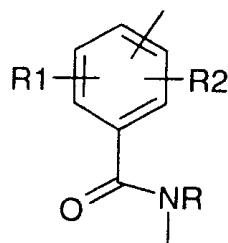
Los grupos espaciadores (X) pueden ser:



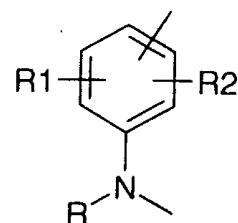
25



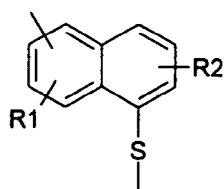
26



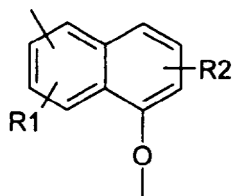
27



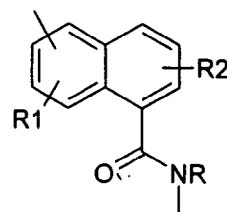
28



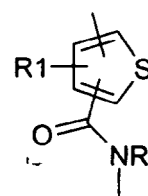
29



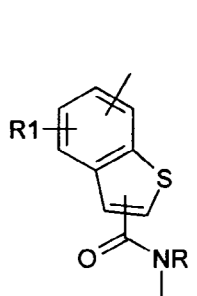
30



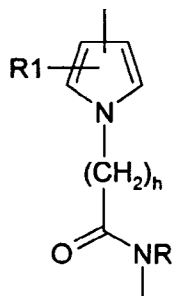
31



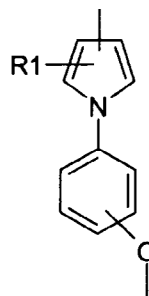
32



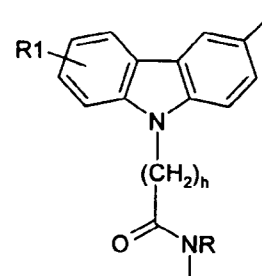
33



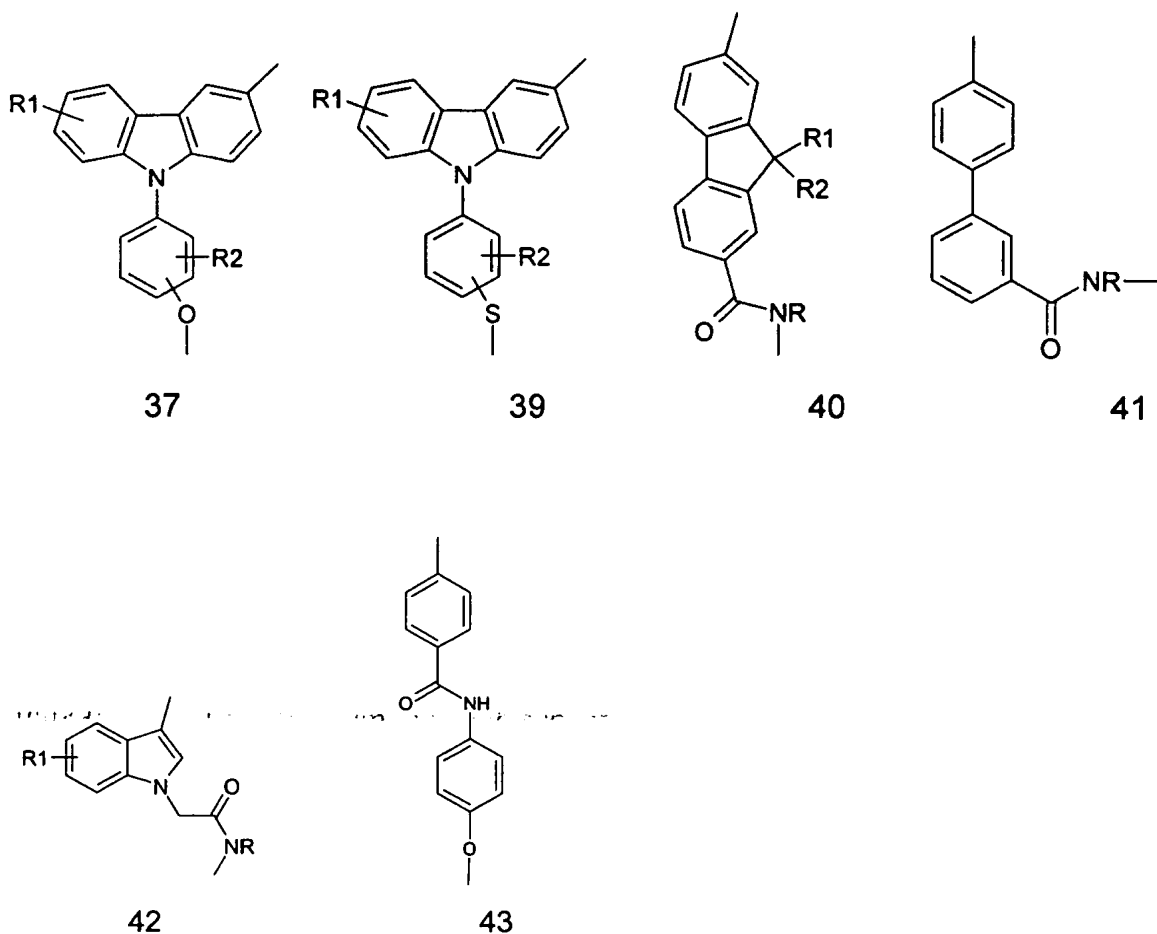
34



35



36

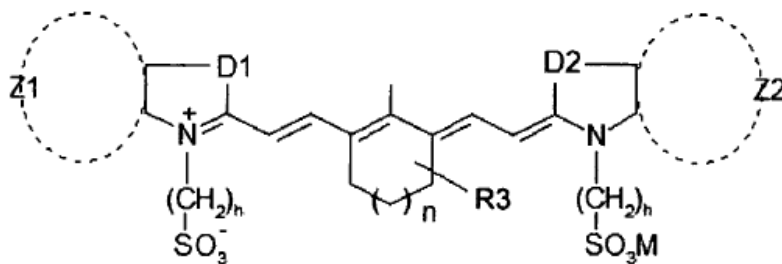


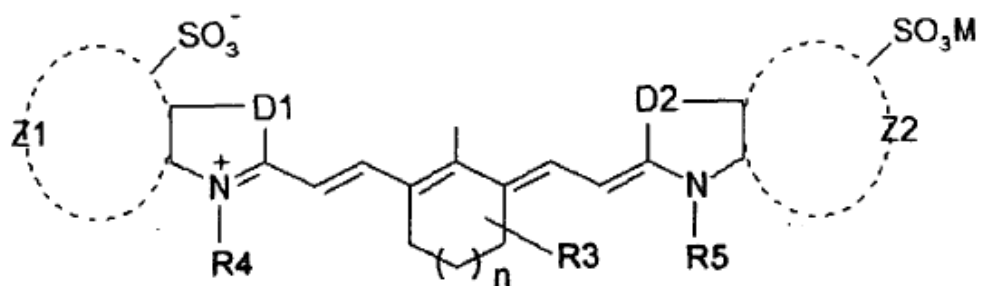
en los que:

- R es alquilo C1-C8, alquilo o arilo;

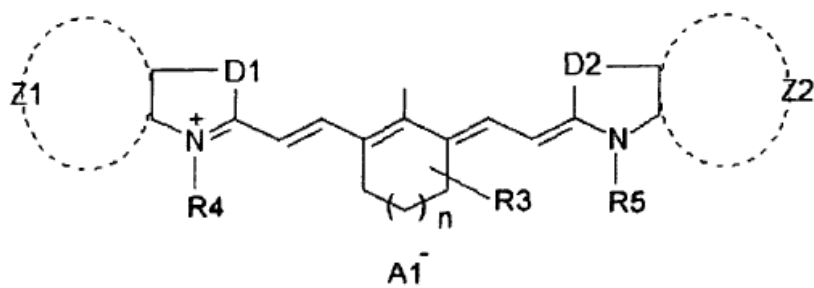
5 • R1 y R2 son idénticos o diferentes y representan H, alquilo C1-C8, alcoxi C1-C8 o haluro.

Los cromóforos que absorben en el infrarrojo cercano (cromóforos NIR) de esta invención pueden ser compuestos orgánicos que absorben en el infrarrojo cercano que contienen grupos funcionales cianina y/o arilimina. Más específicamente, los cromóforos NIR de esta invención pueden ser:

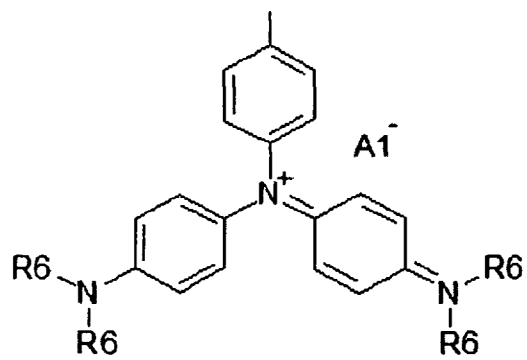




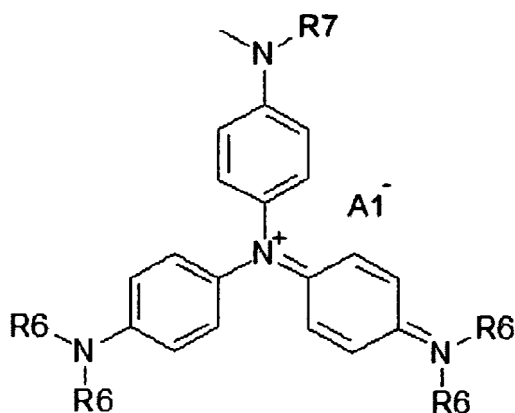
45 - Cromóforo NIR II



46 - Cromóforo NIR III



47 - Cromóforo NIR IV



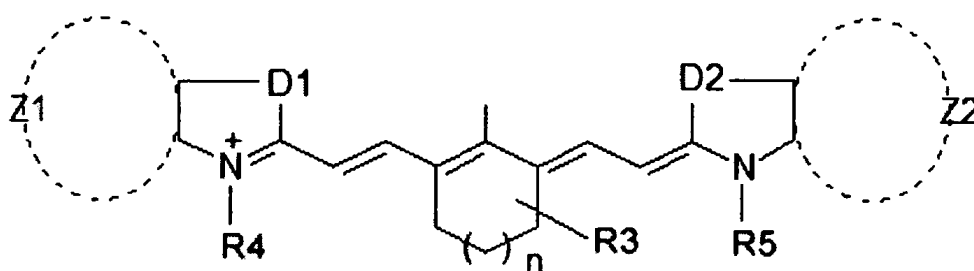
48 - Cromóforo NIR V

en los que:

- D1 y D2 son idénticos o diferentes y representan -O-, -S-, -Se-, -CH=CH-, y -C(CH₃)₂-;
- R3 es hidrógeno, cadena alquilo C1-C8 y alcoxi C1-C8.
- R4 es cadena alquilo C1-C18, cadena alquilo C1-C18 que termina con hidroxilo y ácido carboxílico y cadena de óxido de etileno
- R5 representa hidrógeno o alquilo;
- R6 y R7 son idénticos o diferentes y representan alquilo, aril alquilo, hidroxilo alquilo, amino alquilo, carboxilo alquilo, sulfo alquilo;
- Z1 y Z2 son idénticos o diferentes y representan átomos suficientes para formar anillos aromáticos fusionados sustituidos o no sustituidos, tales como fenilo y naftilo;
- h representa un número entero de 2 a 8;
- n representa 0 ó 1;
- M representa:

▪hidrógeno o un contraión catiónico seleccionado de Na, K, tetraalquilamonio que no tiene ninguna absorción entre 400 y 700 nm,

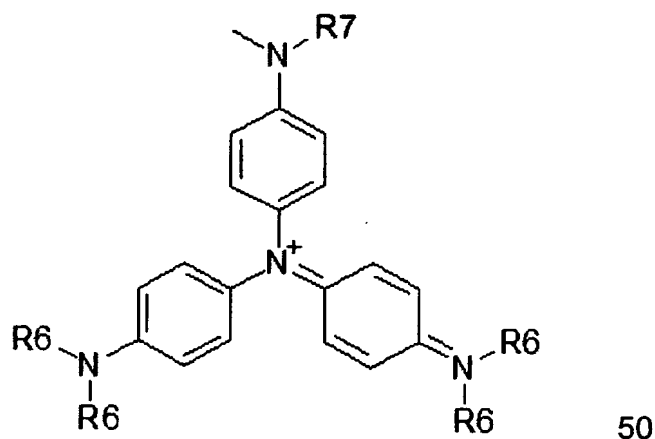
▪una parte catiónica de tintes de cianina similar al Cromóforo NIR III y V que presenta un pico de absorción fuerte entre 700 y 980 nm, es decir:



49

20

y



en los que D1, D2, R3, R4, R5, R6, R7, Z1, Z2 y n son como anteriormente, o

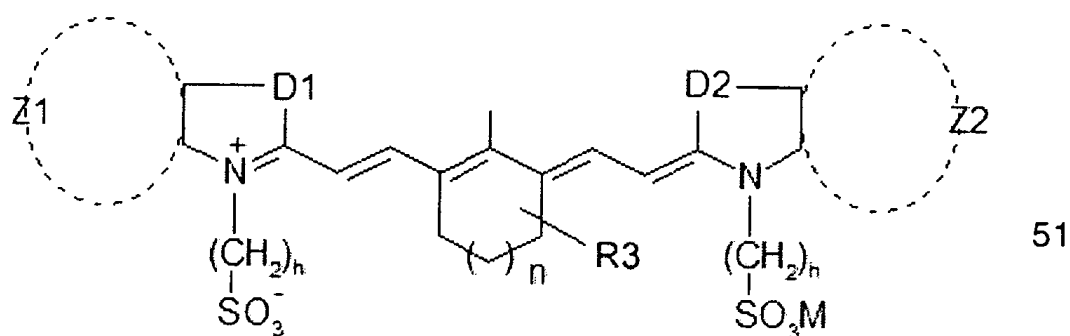
▪ un contraión catiónico que presenta picos de absorción fuerte en la región visible entre 400 y 700 nm. Los contraiones catiónicos que absorben en el visible más preferidos de esta invención son la parte catiónica de tintes básicos, tales como:

- o Azul básico 3, 7, 11, 26;
- o Rojo básico 9, 29;
- o Amarillo básico 11;
- o Violeta básico 3, 7, 14;

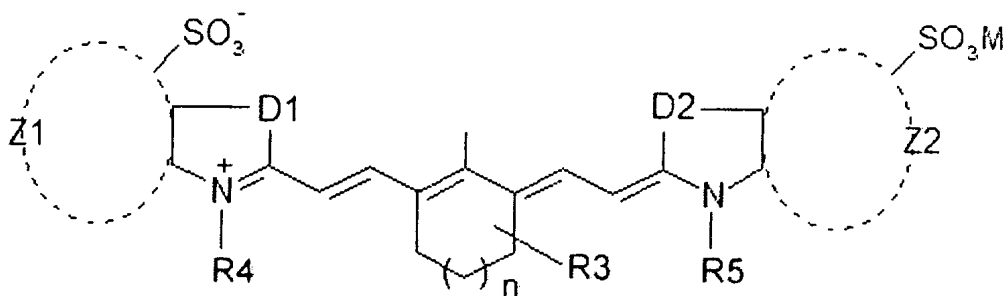
• A1 representa:

▪ un contraión aniónico seleccionado de bromuro, cloruro, yoduro, tosilato, triflato, carbonato de trifluorometano, benzoilsulfonato de dodecilo, tetrafenilborato, trifenilborato de alquilo y tetrafluoroborato que no presenta picos de absorción entre 400 y 700 nm,

▪ una parte aniónica de tintes de cianina similar al Cromóforo NIR I y II que presenta un pico de absorción fuerte entre 700 y 850 nm, es decir:



y



52

en los que D1, D2, Z1, Z2, R3, R4, R5, M, h y n son como anteriormente, o

▪ un contraión aniónico que presenta picos de absorción fuerte entre 400 y 700 nm. Los contraiones aniónicos que absorben en el visible más preferidos de esta invención son la parte aniónica de tintes ácidos, tales como:

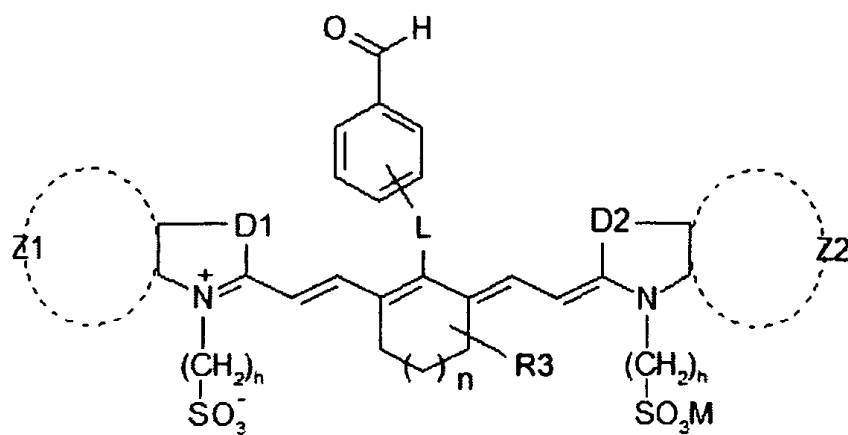
- 5
 - o Azul ácido 1, 7, 25, 29, 40, 41, 45, 80, 83, 92, 93, 113, 120, 129 y 161;
 - o Verde ácido 25, 27, 41;
 - o Naranja ácido 8, 51, 63;
 - o Rojo ácido 4, 40, 88, 103, 114, 151, 183;
 - o Violeta ácido 5, 7, 17;
- 10 Se entiende que el copolímero de acetal de la invención comprende más de una unidad repetida que comprende segmentos G4, pudiendo comprender los diferentes segmentos G4 del polímero de esta invención diferentes cromóforos que absorben en el infrarrojo cercano.

La presente invención también se refiere a métodos para producir los copolímeros de la invención empezando con polímeros de alcohol vinílico o con copolímeros de acetal.

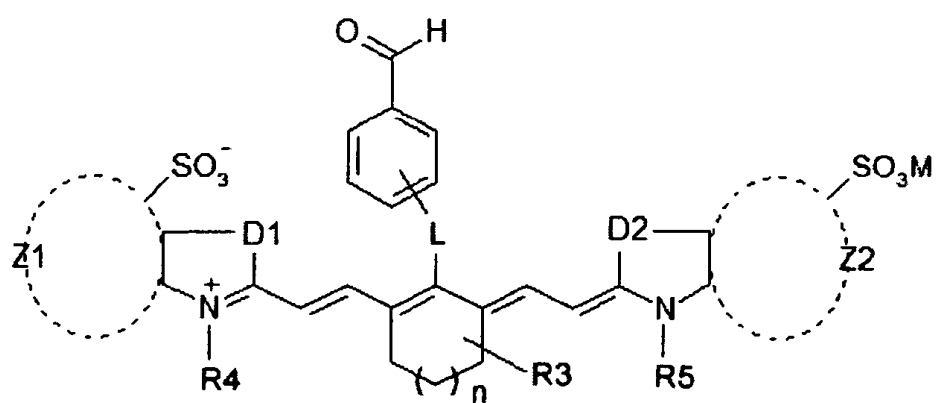
- 15 Los nuevos copolímeros de acetal que absorben en el infrarrojo cercano pueden producirse bien por la reacción de polímeros de alcohol polivinílico con cromóforos NIR que contienen grupo funcional aldehído o por la reacción de copolímeros de acetal que contienen grupos funcionales reactivos ácido carboxílico, mercapto, amino, hidroxilo o haluro con cromóforos NIR que contienen los mismos grupos funcionales reactivos.

- 20 Los copolímeros de acetal de la invención pueden producirse por la reacción de alcohol polivinílico con cromóforos NIR que contienen grupos funcionales aldehído en presencia de un ácido tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido tolueno sulfónico que actúa como un catalizador.

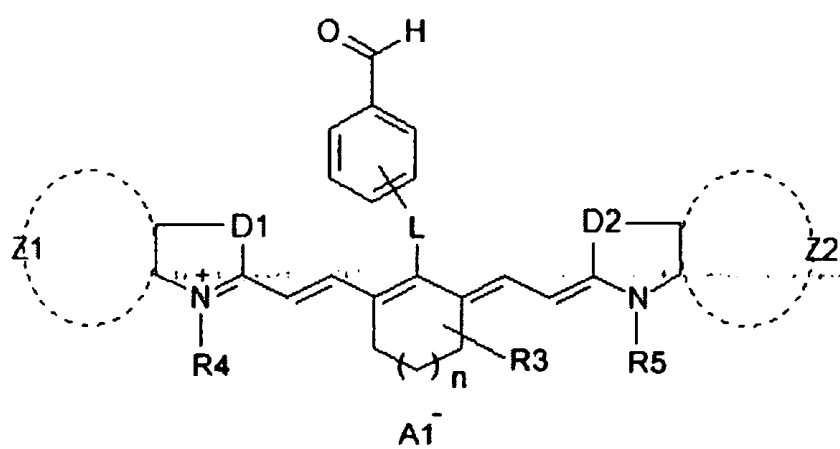
Los cromóforos NIR que contienen aldehído pueden ser:



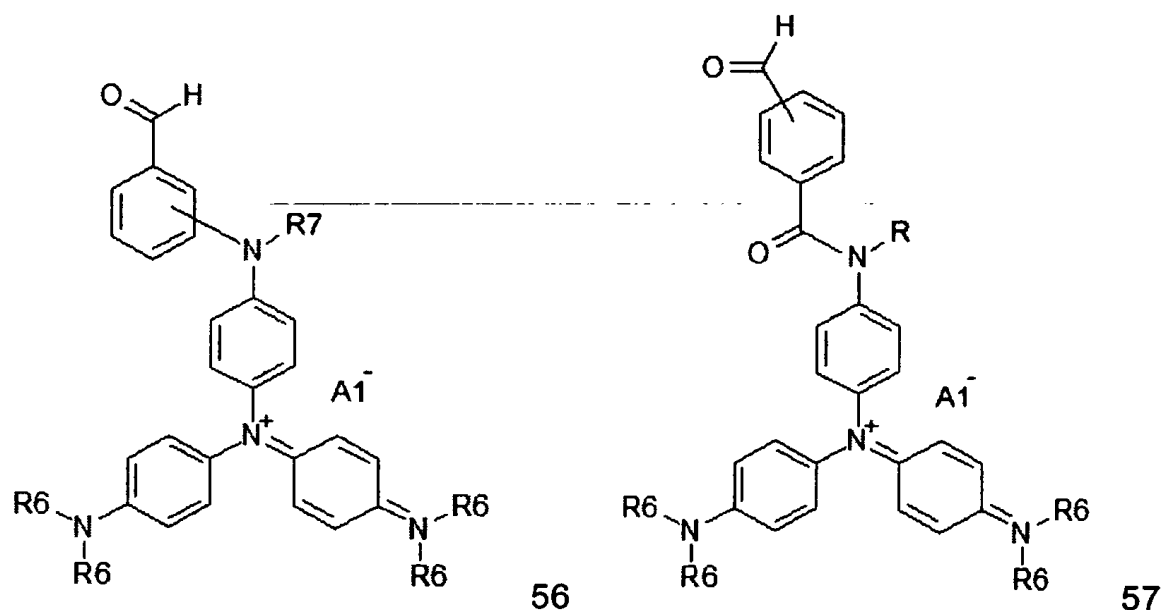
53



54



55



en los que L es S, O o -CO-NR-.

Los copolímeros de acetal de la invención pueden producirse por la reacción de copolímeros de acetal que contienen grupos funcionales reactivos tales como ácido carboxílico, mercapto, amino, hidroxí y haluro con cromóforos NIR que contienen un grupo funcional que reaccionará con el del copolímero de acetal. Las parejas de grupos funcionales pueden ser:

Grupo funcional contenido en los copolímeros de acetal	Grupo funcional requerido para los cromóforos NIR
Ácido carboxílico	Amino
Amino	Ácido carboxílico
Mercapto e hidroxí	Haluro
Haluro	Mercapto e hidroxí

La presente invención también se refiere al uso de los nuevos copolímeros de acetal con dispositivos de formación de imágenes con láser de infrarrojo cercano para formación directa de imágenes digital por radiación de láser de infrarrojo cercano (NIR). Los nuevos copolímeros de acetal pueden usarse como materiales de revestimiento y son particularmente útiles en la preparación de placas de impresión litográfica para tecnologías de impresión de ordenador a placa y offset digital. Los nuevos copolímeros también pueden usarse en aplicaciones de fotorresistencia, desarrollo rápido de prototipos de paneles de circuitos impresos y desarrollo de sensores químicos.

Los copolímeros de la invención pueden usarse para producir revestimientos para placas de impresión offset litográfica. En estas placas de impresión offset litográfica pueden formarse imágenes directamente con dispositivos de formación de imágenes de láser de infrarrojo cercano en tecnologías de impresión de ordenador a placa y offset digital. Más específicamente, dichas composiciones que comprenden el copolímero de la invención pueden usarse en la producción de placas de impresión offset litográfica térmicamente sensibles que comprenden revestimientos con una única o múltiples capas depositadas en un sustrato tal como aluminio anodizado, películas de plástico o papel.

Para placas de impresión offset litográfica de trabajo en positivo con una única capa, los revestimientos pueden utilizarse para revestir un sustrato de aluminio anodizado o película de poliéster y pueden tener pesos de revestimiento entre 1 y 5 g/m². Más específicamente, los revestimientos pueden comprender:

- De 10 a 100% en peso de copolímeros de acetal que absorben en el infrarrojo cercano térmicamente reactivos.
- De 0 a 90% en peso de resinas de unión poliméricas. Estas resinas pueden ser polímeros o copolímeros derivados de Novolak, acrilato, metacrilato y estireno que contienen grupos funcionales tales como hidroxilo, ácido carboxílico, ácido sulfónico, urea, uretano, amido, imido y meleimida.

- 5
- De 0 a 10% en peso de tintes visibles. Estos tintes pueden ser violeta básico, azul básico y azul ácido.
 - De 0 a 90% en peso de agentes protectores de la imagen. Estos agentes protectores de la imagen pueden ser oligómeros, polímeros y copolímeros que contienen siloxano.

Para placas de impresión offset litográfica de trabajo en positivo con dos capas, la capa inferior puede presentar una solubilidad diferente en el revelador alcalino diferente de la de la capa superior.

- 10
- La composición y peso para la capa superior pueden ser las mismas que las descritas anteriormente para placas de impresión offset litográfica de trabajo en positivo con una única capa.

La capa inferior puede pesar entre 0,2 y 3,0 g/m² y puede comprender:

- 15
- De 10 a 100% en peso de los copolímeros de acetal del copolímero de acetal de la invención solubles en disoluciones acuosas de pH entre 1 y 13, pero no solubles en disolventes orgánicos como cetona, alcoholes y mezcla de éstos.
 - De 0 a 90% en peso de un agente de entrecruzamiento para permitir la formación de una capa de revestimiento hidrofílica insoluble en agua. Estos agentes de entrecruzamiento pueden ser acetato de amonio zirconilo, tri y tetra-alcóxilisilano, hidroxilo titanato, hexametoximetil melamina, compuestos que contienen aldehído y mezclas de éstos.

- 20
- Las composiciones de revestimiento se utilizaron para revestir sustratos de aluminio usando un sistema de revestimiento rotatorio a 70°C. El sustrato de aluminio usado se electro-granuló y anodizó con ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, respectivamente. Se trató entonces con una disolución acuosa de NaF/NaH₂PO₄ o con ácido polivinil fosfórico a 80°C para mejorar su hidrofiliidad. La rugosidad superficial (Ra) y el peso de óxido del sustrato de aluminio empleado fueron aproximadamente 0,5 y 4,2 g/m², respectivamente.

- 25
- Los diferentes productos químicos usados en los ejemplos de composiciones de revestimiento de placas de impresión presentados más adelante en la presente memoria se describen en la tabla siguiente:

Glosario	
Thermolak™ 7525	Resina Novolak-éster (American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá)
ADS830AT	Tinte de absorción en el infrarrojo (λ_{max} = 830 nm) (American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá)
ADS775MI	Tinte de absorción en el infrarrojo (λ_{max} = 800 nm) (American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá)
Bacote 20™	Carbonato de amonio zirconilo en disolución acuosa (Magnesium Elektron, Inc., Flemington, Nueva Jersey)
Violeta básico 3	Tinte visible cristal violeta (Spectra Colors Kearny, Nueva Jersey, EEUU)
Silikophene™ P50/X	Polímero siloxano en xileno (50% en peso) (Degussa, Parsippany, Nueva Jersey, EEUU)
Dowanol™ PM	1-Metoxipropanol (Canada Color Corporation, St. Laurent, Quebec, Canadá)
ADS500SF	Mezcla de tensioactivo iónico y no iónico (American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá)

El revelador alcalino usado en esta invención está disponible en American Dye Source, Inc., y tiene la composición siguiente:

Componentes	Partes
Agua desmineralizada	85,00
Metasilicato de sodio pentahidrato	12,50
ADS500SF	2,50

Esta realización particular de la presente invención se ilustra con más detalle por los ejemplos siguientes no limitativos.

5 Síntesis de los copolímeros de acetal de la invención

La síntesis de los copolímeros de acetal que absorben en el infrarrojo cercano térmicamente reactivos de la invención se realizó en un reactor de vidrio con 3 bocas equipado con un condensador de agua, un agitador magnético, un embudo de goteo y una entrada de nitrógeno gas. Las estructuras moleculares de los copolímeros de acetal obtenidos se determinaron por RMN de protón y espectroscopía FTIR. El peso molecular medio de los copolímeros obtenidos se determinó por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), usando disolución de N,N-dimetilformamida (DMF) y calibrada con estándares de poliestireno. Los espectros del infrarrojo cercano UV-visible de los polímeros sintetizados se midieron en disoluciones de DMF usando un espectrofotómetro UV-VIS (Modelo PC, Shimadzu).

Método 1 (M1)- Síntesis por reacción de alcohol polivinílico con un cromóforo NIR que contiene aldehído

Copolímeros de acetal que absorben en el infrarrojo cercano térmicamente reactivos solubles en disolvente (S)

15 Ejemplo 1

El copolímero M1-S01 se sintetizó añadiendo, por partes, 90 gramos de alcohol polivinílico (CelvolTM 103, un acetato de polivinilo hidrolizado al 98% que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 18.000) a un matraz de reacción que contiene 810 gramos de dimetilsulfóxido (DMSO) a 60°C, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Después de la disolución completa, se añadieron al matraz 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, que actúa como un catalizador para esta reacción. Después de treinta minutos, se añadieron lentamente al matraz 25 gramos de butiraldehído (346,6 mmoles, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) y la mezcla se agitó a 60°C durante 2 horas. Después, se añadieron lentamente al matraz 61 gramos de 4-hidroxibenzaldehído (499,5 mmoles, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) y la mezcla se agitó a 60°C durante 4 horas. Finalmente, se añadió lentamente al matraz una disolución que contiene 100 ml de 1-metoxipropanol y 20 gramos de perclorato de 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-iliden)-etiliden]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indolio (25,5 mmoles, disponible en American Dye Source, Inc.). La mezcla resultante se agitó a 60°C durante otras 4 horas después de lo cual el producto de la reacción se precipitó en 10 litros de agua desionizada, se filtró y se lavó copiosamente con agua. Después, se secó al aire hasta peso constante.

El espectro UV-Vis-NIR de M1-S01 se registró en metanol y presentó un pico de absorción fuerte a 827 nm. La estructura ideal del copolímero de acetal que absorbe en el infrarrojo cercano M1-S01 se muestra en la Figura 1 en la que a + c= 49,90%, b= 34,70%, d= 2,55%, e= 2,00% y f= 10,85%.

Ejemplo 2

El copolímero M1-S02 se sintetizó añadiendo, por partes, 90 gramos de alcohol polivinílico (CelvolTM 103, un acetato de polivinilo hidrolizado al 98% que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 18.000) a un matraz de reacción que contiene 810 gramos de DMSO a 60°C, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Después de la disolución completa, se añadieron al matraz 3 ml de ácido sulfúrico concentrado. Después de treinta minutos, se añadieron lentamente al matraz 25 gramos de butiraldehído (346,6 mmoles, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) y la mezcla se agitó a 60°C durante 2 horas. Después, se añadieron lentamente al matraz 61 gramos de 4-hidroxibenzaldehído (499,5 mmoles, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) y la mezcla se agitó a 60°C durante 4 horas. Después, se añadió lentamente al matraz una disolución que contiene 100 ml de 1-metoxipropanol y 20 gramos de perclorato de 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-iliden)-etiliden]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indolio (25,5 mmoles, disponible en American Dye Source, Inc.) y la mezcla resultante se agito a 60°C durante otras 4 horas. Finalmente, se añadió lentamente a la mezcla de reacción una disolución que contiene 100 ml de 1-metoxipropanol y 21,1 gramos de azul ácido 83 (25,5 mmoles, disponible en Sigma Aldrich, Canadá). La agitación a 60°C se continuó durante 2 horas adicionales después de lo cual el producto polimérico azul

oscuro obtenido se precipitó en 10 litros de agua desionizada, se filtró y se lavó con agua hasta que la disolución de lavado fue incolora. Después, el producto se secó al aire hasta peso constante.

El espectro UV-Vis-NIR de M1-S02 se registró en disolución de metanol y presentó dos picos a 593 nm y 827 nm, que corresponden a la absorción del anión azul ácido 83 y el catión que absorbe en el infrarrojo cercano, respectivamente. La estructura ideal del copolímero de acetal que absorbe en el infrarrojo cercano M1-S02 se muestra en la Figura 2 en la que a + c = 49,90%, b = 34,70%, d = 2,55%, e = 2,00% y f = 10,85%.

Ejemplo 3

El copolímero M1-S03 se sintetizó de una manera muy similar a la del polímero que absorbe en el infrarrojo cercano M1-S01 descrito en el Ejemplo 1. La única diferencia fue que se usaron 23,1 gramos de perclorato de 2-[2-[2-[4-(4-formilfenilcarboxamido)benzotio]-3-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-iliden)-etiliden]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indolio (25,5 mmoles, disponible en American Dye Source, Inc.) en lugar de los 20 gramos de perclorato de 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-iliden)-etiliden]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indolio que se usaron en el Ejemplo 1. El producto verde oscuro obtenido se precipitó en 10 litros de agua desionizada, se filtró y se lavó copiosamente con agua. Después, se secó al aire hasta peso constante.

El espectro UV-Vis-NIR de M1-S03 se registró en metanol y presentó un pico de absorción fuerte en el infrarrojo cercano a 825 nm. La estructura ideal del copolímero de acetal que absorbe en el infrarrojo cercano M1-S03 se muestra en la Figura 3 en la que a + c = 49,9%, b = 35%, d = 2,2%, e = 2,0% y f = 11,8%.

Ejemplo 4

El copolímero M1-S04 se sintetizó añadiendo, por partes, 90 gramos de alcohol polivinílico (Celvol™ 103, un acetato de polivinilo hidrolizado al 98% que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 18.000) a un matraz de reacción que contiene 600 ml de DMSO a 60°C, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Después de la disolución completa, se añadieron al matraz 3 ml de ácido sulfúrico concentrado. Después de treinta minutos, se añadieron lentamente al matraz 25 gramos de butiraldehído (346,6 mmoles, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) y la mezcla se agitó a 60°C durante 2 horas. Después, se añadieron lentamente al matraz 61 gramos de 4-hidroxibenzaldehído (499,5 mmoles, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) y la mezcla se agitó a 60°C durante 2 horas. Se añadió lentamente al matraz una disolución que contiene 100 ml de 1-metoxipropanol y 23,7 gramos de 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-3,3-dimetil-1-(4-sulfobutil)-2H-benz[e]indol-2-iliden)-etiliden]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-3,3-dimetil-1-(4-sulfobutil)-1H-benz[e]indolio, sal interna, sin ácido (25,5 mmoles, disponible en American Dye Source, Inc.) y la agitación a 60°C se continuó durante otras 5 horas. Finalmente, se añadió lentamente a la mezcla de reacción una disolución que contiene 100 ml de 1-metoxipropanol y 10,5 gramos de cristal violeta (disponible en Spectra Colors, Nueva Jersey, EEUU) que se agitó a 60°C durante 2 horas adicionales. El producto obtenido se precipitó en 10 litros de agua desionizada, se filtró y se lavó copiosamente con agua hasta que la disolución de lavado fue incolora. Después, se secó al aire hasta peso constante.

El espectro UV-Vis-NIR de M1-S04 se registró en metanol y presentó picos de absorción fuerte a 590 y 837 nm. La estructura ideal del copolímero de acetal que absorbe en el infrarrojo cercano M1-S04 se muestra en la Figura 4 en la que a + c = 49%, b = 35%, d = 2,2%, e = 2,0% y f = 11,8%.

Ejemplo 5

El copolímero M1-S05 se sintetizó añadiendo, por partes, 90 gramos de alcohol polivinílico (Celvol™ 103, un acetato de polivinilo hidrolizado al 98% que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 18.000) a un matraz de reacción que contiene 600 gramos de DMSO a 60°C, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Después de la disolución completa, se añadieron al matraz 5 ml de ácido sulfúrico concentrado. Después de treinta minutos, se añadieron lentamente al matraz 25 gramos de butiraldehído (346,6 mmoles, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) y la mezcla se agitó a 60°C durante 2 horas. Después, se añadieron lentamente al matraz 50 gramos de 4-hidroxibenzaldehído (409 mmoles, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) y la mezcla se agitó a 60°C durante 4 horas. Se añadió lentamente a la mezcla de reacción una disolución que contiene 50 ml de 1-metoxipropanol y 11 gramos de 4-formilfenilcarboxamidobenceno (44,4 mmoles, disponible en American Dye Source, Inc.) que se agitó a 60°C durante otras 2 horas. Finalmente, se añadió lentamente al matraz una disolución que contiene 100 ml de perclorato de 2-[2-[2-[4-(4-formilfenilcarboxamido)benzotio]-3-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-iliden)-etiliden]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indolio (25,5 mmoles, disponible en American Dye Source, Inc.) y la mezcla se agitó a 60°C durante 4 horas. El producto obtenido se precipitó en 10 litros de agua desionizada, se filtró y se lavó copiosamente con agua. Después, se secó al aire hasta peso constante.

El espectro UV-Vis-NIR de M1-S05 se registró en metanol y presentó un pico de absorción fuerte a 832 nm. La estructura ideal de M1-S05 se muestra en la Figura 5 en la que a = 40,9%, b = 34,70%, c = 4,45%, d = 2,55%, e = 2,00% y f = 15,40%.

Ejemplo 6

El copolímero M1-S06 se sintetizó añadiendo, por partes, 90 gramos de alcohol polivinílico (Celvol™ 103, un acetato de polivinilo hidrolizado al 98% que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 18.000) a un matraz de reacción que contiene 600 gramos de DMSO a 60°C, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Después de la disolución completa, se añadieron al matraz 5 ml de ácido sulfúrico concentrado. Después de treinta minutos, se añadieron lentamente al matraz 25 gramos de butiraldehído (346,6 mmoles, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) y la mezcla se agitó a 60°C durante 2 horas. Después, se añadieron lentamente al matraz 50 gramos de 4-hidroxibenzaldehído (409 mmoles, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) y la mezcla se agitó a 60°C durante 4 horas. Se añadió lentamente a la mezcla de reacción una disolución que contiene 50 ml de 1-metoxipropanol y 2,8 gramos de 5-formiluracilo (20 mmoles, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) que se agitó a 60°C durante otras 2 horas. Finalmente, se añadió lentamente al matraz una disolución que contiene 100 ml de 1-metoxipropanol y 23,7 gramos de metilbencenosulfonato de 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-iliden)-etiliden]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indolio (25,5 mmoles, disponible en American Dye Source, Inc.) y la mezcla se agitó a 60°C durante 5 horas. El producto obtenido se precipitó en 10 litros de agua desionizada, se filtró y se lavó copiosamente con agua. Después, se secó al aire hasta peso constante.

El espectro UV-Vis-NIR de M1-S06 se registró en metanol y presentó un pico de absorción fuerte a 832 nm. La estructura ideal de M1-S06 se muestra en la Figura 6 en la que a= 40,90%, b= 34,66%, c= 2,00%, d= 2,55%, e= 2,00% y f= 17,85%.

Ejemplo 7

El copolímero M1-S01 se sintetizó añadiendo, por partes, 90 gramos de alcohol polivinílico (Celvol™ 103, un acetato de polivinilo hidrolizado al 98% que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 18.000) a un matraz de reacción que contiene 810 gramos de dimetilsulfóxido (DMSO) a 60°C, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Después de la disolución completa, se añadieron al matraz 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, que actúa como un catalizador para esta reacción. Después de treinta minutos, se añadieron lentamente al matraz 18,0 gramos de butiraldehído (250,0 mmoles, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) y la mezcla se agitó a 60°C durante 2 horas. Después, se añadieron lentamente al matraz 61 gramos de 2-hidroxibenzaldehído (499,5 mmoles, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) y la mezcla se agitó a 60°C durante 4 horas. Finalmente, se añadió lentamente al matraz una disolución que contiene 100 ml de 1-metoxipropanol y 20 gramos de perclorato de 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-iliden)-etiliden]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indolio (25,5 mmoles, disponible en American Dye Source, Inc.). La mezcla resultante se agitó a 60°C durante otras 4 horas después de lo cual el producto de la reacción se precipitó en 10 litros de agua desionizada, se filtró y se lavó copiosamente con agua. Después, se secó al aire hasta peso constante.

El espectro UV-Vis-NIR de M1-S07 se registró en metanol y presentó un pico de absorción fuerte a 827 nm. La estructura ideal de M1-S07 se muestra en la Figura 7 en la que a + c= 49,90%, b= 25,00%, d= 2,55%, e= 2,00% y f= 20,55%.

Copolímeros de acetal solubles en agua (W)

Ejemplo 8

El copolímero soluble en agua M1-W01 se sintetizó añadiendo, por partes, 90 gramos de alcohol polivinílico (Celvol™ 103, un acetato de polivinilo hidrolizado al 98% que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 18.000) a un matraz de reacción que contiene 600 ml de DMSO a 60°C, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Después de la disolución completa, se añadieron al matraz 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, que actúa como un catalizador para esta reacción. Después de treinta minutos, se añadieron lentamente al matraz 1,5 gramos de 4-carboxibenzaldehído (1,0 mmol, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) y la mezcla se agitó a 60°C durante 2 horas. Después, se añadieron lentamente a la mezcla de reacción 3,0 gramos de 4-metilbenceno-sulfonato de 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-1-carboxipropil-3,3-dimetil-2H-benz[e]indol-2-iliden)-etiliden]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1-carboxipropil-3,3-trimetil-1H-benz[e]indolio (3,5 mmoles, disponible en American Dye Source, Inc.) que se agitó a 60°C durante otras 5 horas. El producto polimérico verde oscuro obtenido se precipitó en acetona/metanol (proporción: 90/10% en volumen), se filtró y se lavó copiosamente con acetona. Después, se secó al aire hasta peso constante.

M1-W01 es muy soluble en agua y su espectro UV-Vis-NIR presentó picos de absorción fuerte aproximadamente a 732 y 818 nm. La estructura ideal de M1-W01 se muestra en la Figura 8 en la que a= 1,00%, b + c + f= 96,65%, d= 0,35%, e= 2,00%.

Ejemplo 9

El copolímero soluble en agua M1-W02 se sintetizó añadiendo, por partes, 90 gramos de alcohol polivinílico (Celvol™ 103, un acetato de polivinilo hidrolizado al 98% que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 18.000) a un matraz de reacción que contiene 600 ml de DMSO a 60°C, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Después de la disolución completa, se añadieron al matraz 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, que actúa como un catalizador para esta reacción. Después de treinta minutos, se añadieron lentamente al matraz 1,22 gramos de 4-hidroxibenzaldehído (10 mmoles, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) y la mezcla se agitó a 60°C durante 2 horas. Después, se añadieron lentamente a la mezcla de reacción 3,0 gramos de 4-metilbencenosulfonato de 2-[2-[2-(4-formilbenzotio)-3-(1,3-dihidro-1-carboxipropil-3,3-dimetil-2H-benz[e]indol-2-iliden)-etiliden]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1-carboxipropil-3,3-trimetil-1H-benz[e]indolio (3,5 mmoles, disponible en American Dye Source, Inc.) que se agitó a 60°C durante otras 5 horas. El producto polimérico verde oscuro obtenido se precipitó en acetona/metanol (proporción: 90/10% en volumen), se filtró y se lavó copiosamente con acetona. Después, se secó al aire hasta peso constante.

La estructura ideal de M1-W02 se muestra en la Figura 9, en la que a= 1,00%, b + c + f= 96,65%, d= 0,35%, e= 2,00%.

Método 2 (M2)- Síntesis empezando con un copolímero de acetal que contiene un grupo funcional reactivo

Copolímeros de acetal térmicamente solubles en disolvente (S)

Ejemplo 10

El copolímero M2-S01 se sintetizó añadiendo, por partes, 90 gramos de alcohol polivinílico (Celvol™ 103, un acetato de polivinilo hidrolizado al 98% que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 18.000) a un matraz de reacción que contiene 704 gramos de DMSO a 60°C, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Después de la disolución completa, se añadieron al matraz 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, que actúa como un catalizador para esta reacción. Después de treinta minutos, se añadieron lentamente al matraz de reacción 25 gramos de butiraldehído (346,6 gramos, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) y la mezcla se agitó a 60°C durante 2 horas. Después, se añadieron lentamente al matraz 60 gramos de 4-hidroxibenzaldehído (491,3 disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) y la agitación a 60°C continuó durante 3 horas. Después, se añadieron lentamente a la mezcla de reacción 1,38 gramos de 4-mercaptobenzaldehído (10 mmoles, disponible en American Dye Source, Inc.) que se agitó a 60°C durante 5 horas adicionales. La mitad de la mezcla de reacción se precipitó en 50 litros de agua desionizada, se filtró y se lavó copiosamente con agua. Después, se secó al aire hasta peso constante. La estructura ideal del precursor S01 obtenido se muestra en la Figura 10 en la que a + c + d= 51,3%, b= 35,0%, e= 2,00% y f= 11,7%.

La mitad restante de la mezcla de reacción se neutralizó con NaOH. Después de la neutralización, se añadieron a la mezcla 0,4 gramos de hidruro de sodio (60% en aceite mineral, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) que se agitó a 60°C hasta que no se observaron más burbujas de hidrógeno formándose en el matraz. Después, se añadieron lentamente a la mezcla de reacción 5,0 gramos de 4-metilbencenosulfonato de 2-[2-[2-cloro-3-[2-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-iliden)-etiliden]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indolio (1,32 mmoles, disponible en American Dye Source, Inc.) que se agitó a 60°C durante 5 horas adicionales. El producto verde oscuro obtenido se precipitó en 10 litros de agua, se filtró y se lavó copiosamente con agua. El copolímero de acetal que absorbe en el infrarrojo cercano M2-S01 se secó al aire hasta peso constante.

El espectro UV-Vis-NIR de M2-S01 se registró en metanol y presentó un pico de absorción fuerte en el infrarrojo cercano a 802 nm. Este pico indica que el cromóforo que absorbe en el infrarrojo cercano está unido covalentemente a la estructura del copolímero de acetal. La estructura ideal de M2-S01 se muestra en la Figura 11 en la que a + c= 49,82%, b= 35,0%, d= 1,32%, e= 2,00% y f= 11,7%.

Ejemplo 11

El copolímero M2-S02 se sintetizó añadiendo, por partes, 90 gramos de alcohol polivinílico (Celvol™ 103, un acetato de polivinilo hidrolizado al 98% que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 18.000) a un matraz de reacción que contiene 704 gramos de DMSO a 60°C, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Después de la disolución completa, se añadieron al matraz 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, que actúa como un catalizador para esta reacción. Después de treinta minutos, se añadieron lentamente al matraz de reacción 25 gramos de butiraldehído (346,6 mmoles, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) y la mezcla se agitó a 60°C durante 2 horas. Después se añadieron lentamente al matraz 60 gramos de 4-hidroxibenzaldehído (491,3 mmoles, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) y la agitación a 60°C continuó durante 3 horas. Después, se añadieron lentamente a la reacción 1,38 gramos de 4-mercaptobenzaldehído (10 mmoles, disponible en American Dye Source, Inc.) que se agitó a 60°C durante 5 horas adicionales. La mitad de la mezcla de reacción se precipitó en 5 litros de agua desionizada, se filtró y se lavó copiosamente con agua. Después, se secó al aire hasta peso constante. La estructura ideal del precursor S02 obtenido se muestra en la Figura 12 en la que a + c= 49,13%, b= 35,0%, d= 1,00%, e= 2,00% y f= 12,87%.

El pH de la mitad restante de la mezcla de reacción se llevó a 9 usando NaOH. Después, se añadieron lentamente a la mezcla de reacción 6,84 gramos de perclorato de 2-[2-[2-cloro-3-[2-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-iliden)-etiliden]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indolio (10,0 mmoles, disponible en American Dye Source, Inc.) y la agitación a 60°C continuó durante 5 horas adicionales. El producto verde oscuro obtenido se precipitó en 10 litros de agua, se filtró y se lavó copiosamente con agua. El copolímero de acetal que absorbe en el infrarrojo cercano térmicamente reactivo MS-S02 se secó al aire hasta peso constante.

El espectro UV-Vis-NIR de M2-S02 se registró en metanol y presentó un pico de absorción fuerte en el infrarrojo cercano a 832 nm. Este pico indica que los cromóforos que absorben en el infrarrojo cercano están unidos covalentemente a la estructura del copolímero de acetal. La estructura ideal de M2-S02 se muestra en la Figura 1 en la que a + c = 49,13%, b = 35,00%, d = 1,00%, e = 2,00% y f = 12,87%.

Copolímeros de acetal solubles en agua (W)

Ejemplo 12

El copolímero soluble en agua M2-W01 se sintetizó añadiendo 0,2 gramos de hidróxido de sodio en 2 ml de agua a 200 gramos de una disolución de DMSO que contiene 10% en peso de poli[vinil alcohol-co-(4-mercaptofenilacetal)] (3,3 mmoles de grupo funcional mercapto, disponible en American Dye Source, Inc.). Después de agitar durante dos horas a temperatura ambiente, se añadieron con agitación 2,5 gramos de 4-metilbencenosulfonato de 2-[2-[2-cloro-3-[2-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-iliden)-etiliden]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indolio (ADS830AT, disponible en American Dye Source, Inc.). Después de 5 horas de agitación continua, el producto obtenido se precipitó en una mezcla acetona/agua (95%-5%), se filtró, se lavó con la mezcla acetona/agua y se secó al aire hasta peso constante. El producto polimérico verde oscuro M2-W01 obtenido fue muy soluble en agua.

El espectro UV-Vis-NIR de M2-W01 se registró en agua y presentó picos fuertes a 727 y 830 nm. La estructura ideal de M2-W01 se muestra en la Figura 13 con a + b + c + f = 97,67% y d = 0,33%.

Ejemplo 13

El copolímero soluble en agua M2-W02 se sintetizó añadiendo 0,2 gramos de hidruro de sodio (60% en aceite mineral, disponible en Sigma-Aldrich, Canadá) a 200 gramos de una disolución de DMSO que contiene 10,0% en peso de poli[vinil alcohol-co-(4-hidroxifenilacetal)] (3,3 mmoles de grupo funcional hidroxifenilo por gramo del copolímero, disponible en American Dye Source, Inc.). Después de agitar una hora a 60°C, se añadieron al matraz con agitación 2 gramos de 4-metilbencenosulfonato de 2-[2-[2-cloro-3-[2-(1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-benz[e]indol-2-iliden)-etiliden]-1-ciclohexen-1-il]-etenil]-1,3,3-trimetil-1H-benz[e]indolio (disponible en American Dye Source, Inc.). Después de 5 horas de agitación continua, el producto obtenido se precipitó en una mezcla acetona/metanol (95%-5%), se filtró, se lavó con la mezcla acetona/metanol hasta que la disolución de lavado fue incolora y se secó al aire hasta peso constante. El producto polimérico verde oscuro obtenido fue muy soluble en agua.

El espectro UV-Vis-NIR de M2-W02 presentó dos picos de absorción a 724 y 803 nm, lo que indica que los cromóforos del infrarrojo cercano están unidos covalentemente a la estructura del polímero. La estructura ideal de M2-W02 se muestra en la Figura 14 en la que a + b + c + f = 97,67% y d = 0,33%.

Revestimientos que comprenden el copolímero de acetal de la invención

Los revestimientos se aplicaron en sustratos de aluminio usando un sistema de revestimiento rotativo a 70°C. El sustrato de aluminio usado se electro-granuló y anodizó con ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, respectivamente. Después, se trató con una disolución acuosa de NaF/NaH₂PO₄ o con ácido polivinil fosfórico a 80°C para mejorar su hidrofiliidad. La rugosidad superficial (Ra) y peso de óxido del sustrato de aluminio empleado fueron aproximadamente 0,5 y 4,2 g/m², respectivamente.

Los diferentes productos químicos usados en los revestimientos de placa de impresión se describen en la tabla siguiente:

Glosario	
Thermolak™ 7525	Resina Novolak-éster (American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá)
ADS830AT	Tinte de absorción en el infrarrojo (λ_{max} = 830 nm) (American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá)
ADS775MI	Tinte de absorción en el infrarrojo (λ_{max} = 800 nm) (American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá)
Bacote 20™	Carbonato de amonio zirconilo en disolución acuosa (Magnesium Elektron, Inc., Flemington, Nueva Jersey)
Violeta básico 3	Tinte visible cristal violeta (Spectra Colors Kearny, Nueva Jersey, EEUU)
Silikophene™ P50/X	Polímero siloxano en xileno (50% en peso) (Degussa, Parsippany, Nueva Jersey, EEUU)
Dowanol™ PM	1-Metoxipropanol (Canada Color Corporation, St. Laurent, Quebec, Canadá)
ADS500SF	Mezcla de tensioactivo iónico y no iónico (American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec, Canadá)

5 El revelador alcalino usado en esta invención está disponible en American Dye Source, Inc., y tiene la composición siguiente:

Componentes	Partes
Agua desmineralizada	85,00
Metasilicato de sodio pentahidrato	12,50
ADS500SF	2,50

Preparación de placas de impresión litográfica de trabajo en positivo con una única capa

10 Para ensayar los revestimientos con una única capa, en las placas de impresión preparadas con las composiciones siguientes se formaron imágenes en una filmadora Creo Trendsetter™ 3244 con una densidad de energía de 160 mJ/cm². La diana GATF se usó como una imagen de ensayo y las placas con imágenes se revelaron a mano con el revelador alcalino inmediatamente después de la formación de imágenes.

Ejemplos comparativos- Revestimientos que no contienen el copolímero de la invención

Ejemplo 14

15 Una disolución de revestimiento con la composición siguiente se utilizó para revestir por centrifugado un sustrato de aluminio anodizado a 70°C antes de que la placa se secara a 130°C durante 3 minutos y se almacenara en condiciones ambiente durante 7 días. El peso de revestimiento obtenido fue aproximadamente 1,5 g/m². El área de imagen se eliminó parcialmente por lavado por el revelador.

Composición	Cantidades
Thermolak™ 7525	90,0 partes
ADS830AT	1,5 partes
ADS775MI	0,5 partes
Violeta básico 3	2,0 partes
Silikophene™ P50/X	6,0 partes
Dowanol™ PM	1.000 partes

Ejemplo 15

- 5 La placa de impresión se preparó de la misma manera que la placa descrita en el Ejemplo 14, pero se trató con calor a 55°C bajo una atmósfera que contiene 25% de humedad relativa en un horno de convección durante 3 días antes de almacenarla en condiciones ambiente durante 4 días. Se obtuvieron imágenes de alta calidad con 1 a 99% puntos y con los elementos de 1 y 2 píxeles.

Ejemplo 16

- 10 Una disolución de revestimiento con la composición siguiente se utilizó para revestir por centrifugado un sustrato de aluminio anodizado a 70°C. La placa se secó a 130°C durante 2 minutos y se almacenó en condiciones ambiente durante 7 días. El peso de revestimiento obtenido fue aproximadamente 1,5 g/m². El área de imagen se eliminó parcialmente por lavado por el revelador.

Composición	Cantidades
Thermolak™ 7525	80,0 partes
S01- Ejemplo 10	10,0 partes
ADS830AT	1,5 partes
ADS775MI	0,5 partes
Violeta básico 3	2,0 partes
Silikophene™ P50/X	6,0 partes
Dowanol™ PM	1.000 partes

15 Ejemplo 17

La placa de impresión se preparó de la misma manera que la placa descrita en el Ejemplo 16, pero se trató con calor a 55°C bajo una atmósfera que contiene 25% de humedad relativa en un horno de convección durante 3 días antes de almacenarla en condiciones ambiente durante 4 días. Se obtuvieron imágenes de alta calidad con 1 a 99% puntos y con los elementos de 1 y 2 píxeles.

- 20 Conjuntamente, los Ejemplos 14, 15, 16 y 17 indican que las placas que no contienen los nuevos copolímeros de acetal que absorben en el infrarrojo cercano de esta invención necesitan un tratamiento con calor posterior a la producción con el fin de producir imágenes de alta calidad.

Ejemplos de trabajo- Revestimientos que contienen el copolímero de la invención

Ejemplo 18

Una disolución de revestimiento con la composición siguiente se utilizó para revestir por centrifugado un sustrato de aluminio anodizado a 70°C. La placa se secó a 130°C durante 2 minutos antes de almacenarla en condiciones ambiente durante 7 días. El peso de revestimiento obtenido fue aproximadamente 1,5 g/m². Se obtuvieron imágenes de alta calidad con 1 a 99% puntos y con los elementos de 1 y 2 píxeles.

5

Composición	Cantidades
Thermolak™ 7525	80,0 partes
M2-S01- Ejemplo 10	13,0 partes
Violeta básico 3	2,0 partes
Silikophene™ P50/X	6,0 partes
Metanol	200 partes
Dowanol™ PM	800 partes

Ejemplo 19

Una disolución de revestimiento con la composición siguiente se utilizó para revestir por centrifugado un sustrato de aluminio anodizado a 70°C. El peso de revestimiento obtenido fue aproximadamente 1,5 g/m². La placa se secó a 130°C durante 2 minutos y se almacenó en condiciones ambiente durante 7 días. Se obtuvieron imágenes de alta calidad con 1 a 99% puntos y con los elementos de 1 y 2 píxeles.

10

Composición	Cantidades
Thermolak™ 7525	80,0 partes
M1-S01- Ejemplo 1	14,0 partes
Silikophene™ P50/X	6,0 partes
Metanol	200 partes
Dowanol™ PM	800 partes

Ejemplo 20

Una disolución de revestimiento con la composición siguiente se utilizó para revestir por centrifugado un sustrato de aluminio anodizado a 70°C. La placa se secó a 130°C durante 2 minutos antes de almacenarla en condiciones ambiente durante 7 días. El peso de revestimiento obtenido fue aproximadamente 1,5 g/m². Se obtuvieron imágenes de alta calidad con 1 a 99% puntos y con los elementos de 1 y 2 píxeles.

15

Composición	Cantidades
Thermolak™ 7525	80,0 partes
M1-S04- Ejemplo 4	14,0 partes
Silikophene™ P50/X	6,0 partes
Metanol	200 partes
Dowanol™ PM	800 partes

Ejemplo 21

Una disolución de revestimiento con la composición siguiente se utilizó para revestir por centrifugado un sustrato de aluminio anodizado a 70°C. La placa se secó a 130°C durante 2 minutos y se almacenó en condiciones ambiente durante 7 días. El peso de revestimiento obtenido fue aproximadamente 1,5 g/m². Se obtuvieron imágenes de alta calidad con 1 a 99% puntos y con los elementos de 1 y 2 píxeles.

Composición	Cantidades
Thermolak™ 7525	80,0 partes
M1-S06- Ejemplo 6	12,0 partes
Violeta básico 3	2,0 partes
Silikophene™ P50/X	6,0 partes
Metanol	200 partes
Dowanol™ PM	800 partes

Ejemplo 22

Una disolución de revestimiento con la composición siguiente se utilizó para revestir por centrifugado un sustrato de aluminio anodizado a 70°C. La placa se secó a 130°C durante 2 minutos y se almacenó en condiciones ambiente durante 7 días. El peso de revestimiento obtenido fue aproximadamente 1,5 g/m². Se obtuvieron imágenes de alta calidad con 1 a 99% puntos y con los elementos de 1 y 2 píxeles.

Composición	Cantidades
Thermolak™ 7525	29,0 partes
M1-S07- Ejemplo 7	62,0 partes
Violeta básico 3	3,0 partes
Silikophene™ P50/X	6,0 partes
Metanol	200 partes
Dowanol™ PM	800 partes

Los ejemplos 18 a 22 indican claramente que las placas que contienen los nuevos copolímeros de acetal que absorben en el infrarrojo cercano de esta invención no necesitan ningún tratamiento con calor después de la producción para producir imágenes de alta calidad.

Preparación de placas de impresión litográfica de trabajo en positivo con dos capas

Para ensayar los revestimientos con dos capas, en las placas de impresión preparadas con estas composiciones se formaron imágenes en una filmadora Creo Trendsetter™ 3244 con una densidad de energía de 140 mJ/cm². La diana GATF se usó como una imagen de ensayo y las placas con imágenes se revelaron a mano con el revelador alcalino inmediatamente después de la formación de imágenes.

Ejemplo 23

Para la capa inferior, una disolución de revestimiento con la composición siguiente se utilizó para revestir por centrifugado un sustrato de aluminio anodizado a 70°C. La placa se secó a 130°C durante 5 minutos. El peso de revestimiento obtenido fue aproximadamente 0,3 g/m².

Composición	Cantidades
M2-W02- Ejemplo 13	6,5 partes
Bacote 20™	2,4 partes
Tritón™ X	0,1 partes
Agua	91 partes

Para la capa superior, una disolución de revestimiento con la composición siguiente se utilizó para revestir por centrifugado a 70°C un sustrato de aluminio anodizado revestido previamente con la capa inferior. La placa estuvo a 130°C durante 2 minutos antes de almacenarla en condiciones ambiente durante 7 días. El peso de revestimiento obtenido fue aproximadamente 1,5 g/m².

Composición	Cantidades
Thermolak™ 7525	80,0 partes
M1-S06- Ejemplo 6	12,0 partes
Violeta básico 3	2,0 partes
Dowanol™ PM	200 partes
Acetona	800 partes

Se obtuvieron imágenes de alta calidad con 1 a 99% puntos y con los elementos de 1 y 2 píxeles.

Ejemplo 24

La capa inferior se preparó a partir de una disolución de revestimiento con la composición siguiente. Se utilizó para revestir por centrifugado un sustrato de aluminio anodizado a 70°C. El peso de revestimiento es aproximadamente 0,3 g/m². La placa se secó a 130°C durante 5 minutos.

Composición	Cantidades
M2-W01- Ejemplo 12	6,5 partes
Bacote 20™	2,4 partes
Tritón™ X	0,1 partes
Agua	91 partes

Para la capa superior, una disolución de revestimiento con la composición siguiente se utilizó para revestir por centrifugado a 70°C un sustrato de aluminio anodizado revestido previamente con la capa inferior. La placa estuvo a 130°C durante 2 minutos antes de almacenarla en condiciones ambiente durante 7 días. El peso de revestimiento obtenido fue aproximadamente 1,5 g/m². Se obtuvieron imágenes de alta calidad con 1 a 99% puntos y con los elementos de 1 y 2 píxeles.

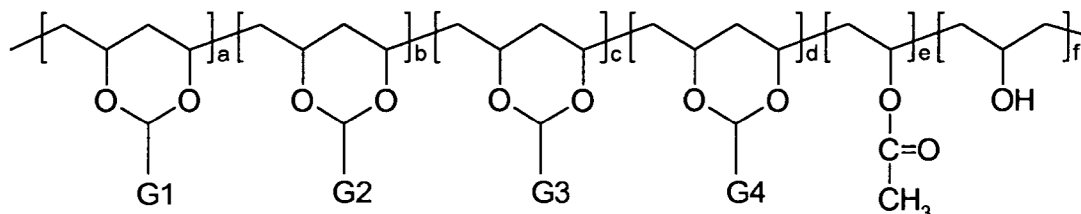
Composición	Cantidades
Thermolak™ 7525	80,0 partes
M1-S04- Ejemplo 4	14,0 partes
Metanol	200 partes
Acetona	800 partes

5 Ambos ejemplos, 23 y 24, indican claramente que las placas con dos capas que contienen los nuevos copolímeros de acetal que absorben en el infrarrojo cercano de esta invención no necesitan ningún tratamiento con calor posterior a la producción ni ningún agente protector de la imagen. También es interesante indicar que en estas placas se podrían formar imágenes a una densidad de energía incluso menor que las placas de impresión litográfica de una única capa que contienen los nuevos copolímeros de acetal.

10 Aunque la presente invención se ha descrito anteriormente en la presente memoria mediante realizaciones específicas de ésta, puede modificarse, sin alejarse del espíritu y naturaleza de la invención tratada como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de acetal que tiene unido covalentemente a él un segmento que absorbe radiación que tiene al menos un pico de absorción fuerte entre 700 y 1.100 nm y al menos un pico de absorción fuerte entre 400 y 700 nm, teniendo el copolímero la estructura general siguiente:



5

en la que:

- G1 representa un segmento de procesamiento que proporciona solubilidad en disoluciones acuosas que tienen un pH entre 2,0 y 14,0 y es un compuesto alquilo o arilo que contiene un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfórico, dialquilamino, sales de trialquilamonio, óxido de etileno y óxido de propileno;
- G2 representa un segmento de procesamiento que proporciona propiedades formadoras de película y solubilidad en un disolvente orgánico y es un alquilo C₁-C₁₀ o un arilo sustituido con alquilo C₁-C₁₀;
- G3 representa un segmento reactivo térmico que sufre cambios químicos o físicos después de exposición a radiación en el infrarrojo cercano y es un compuesto alquilo o arilo que contiene un grupo funcional que puede participar en la formación de un enlace de hidrógeno o iónico;
- G4 representa un segmento que absorbe radiación que tiene uno o más picos de absorción fuerte entre 700 y 1.100 nm y al menos un pico de absorción fuerte entre 400 y 700 nm y tiene la estructura general siguiente:

10

15

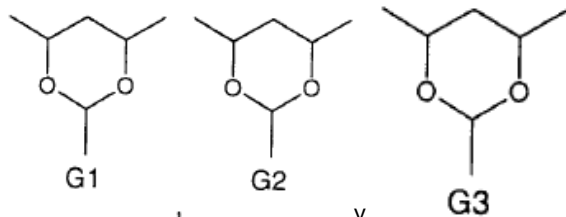


en la que:

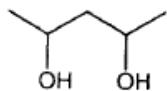
20 NIR es un cromóforo que absorbe en el infrarrojo cercano que tiene uno o más picos de absorción fuerte entre 700 y 1.100 nm y al menos un pico de absorción fuerte entre 400 y 700 nm;

X es un grupo espaciador que une dicho cromóforo que absorbe en el infrarrojo cercano a dicha estructura de copolímero de acetal;

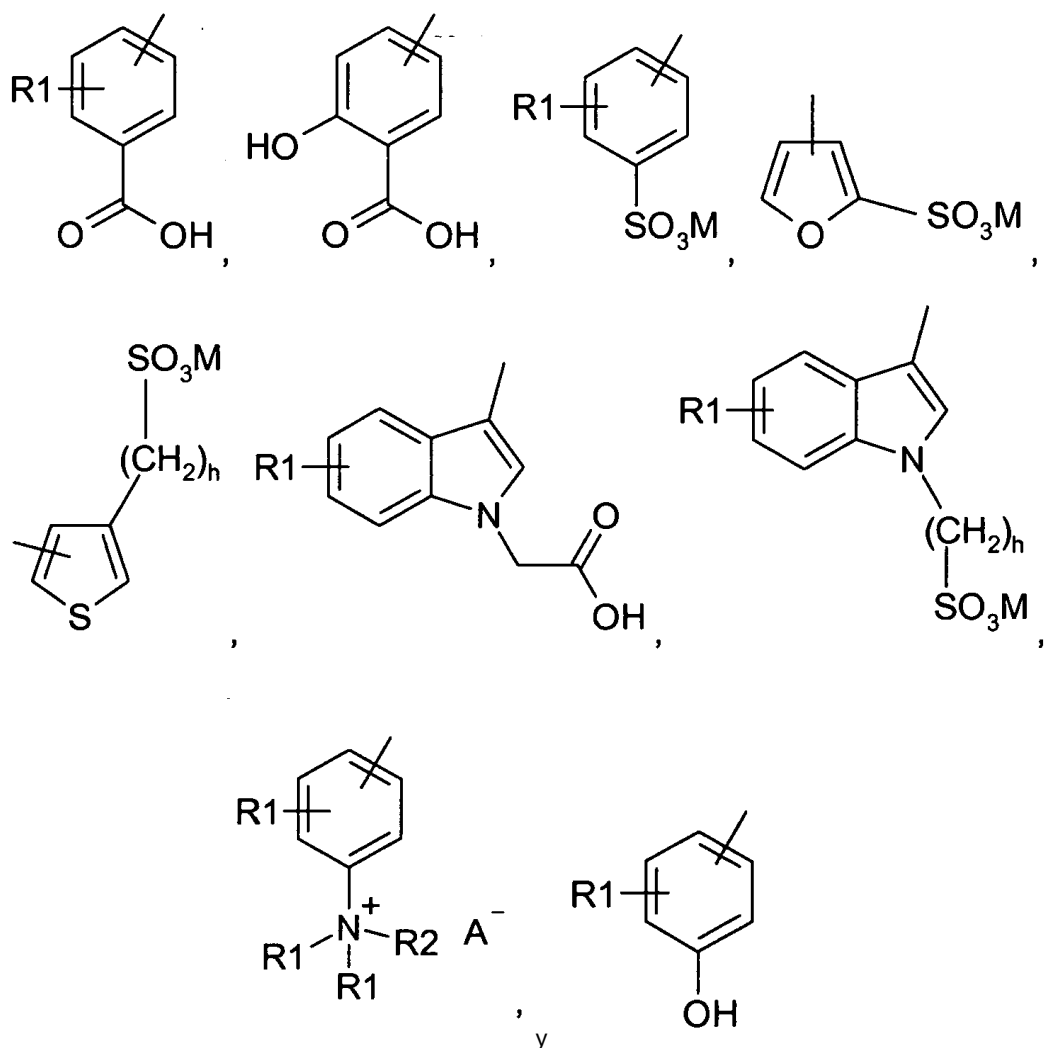
- a, b, c, d, e y f pueden variar de 0,20 a 0,98; y



- cualquiera de , y G3 pueden reemplazarse independientemente por



2. El copolímero de la reivindicación 1, en el que G1 se selecciona del grupo que consiste en:



5

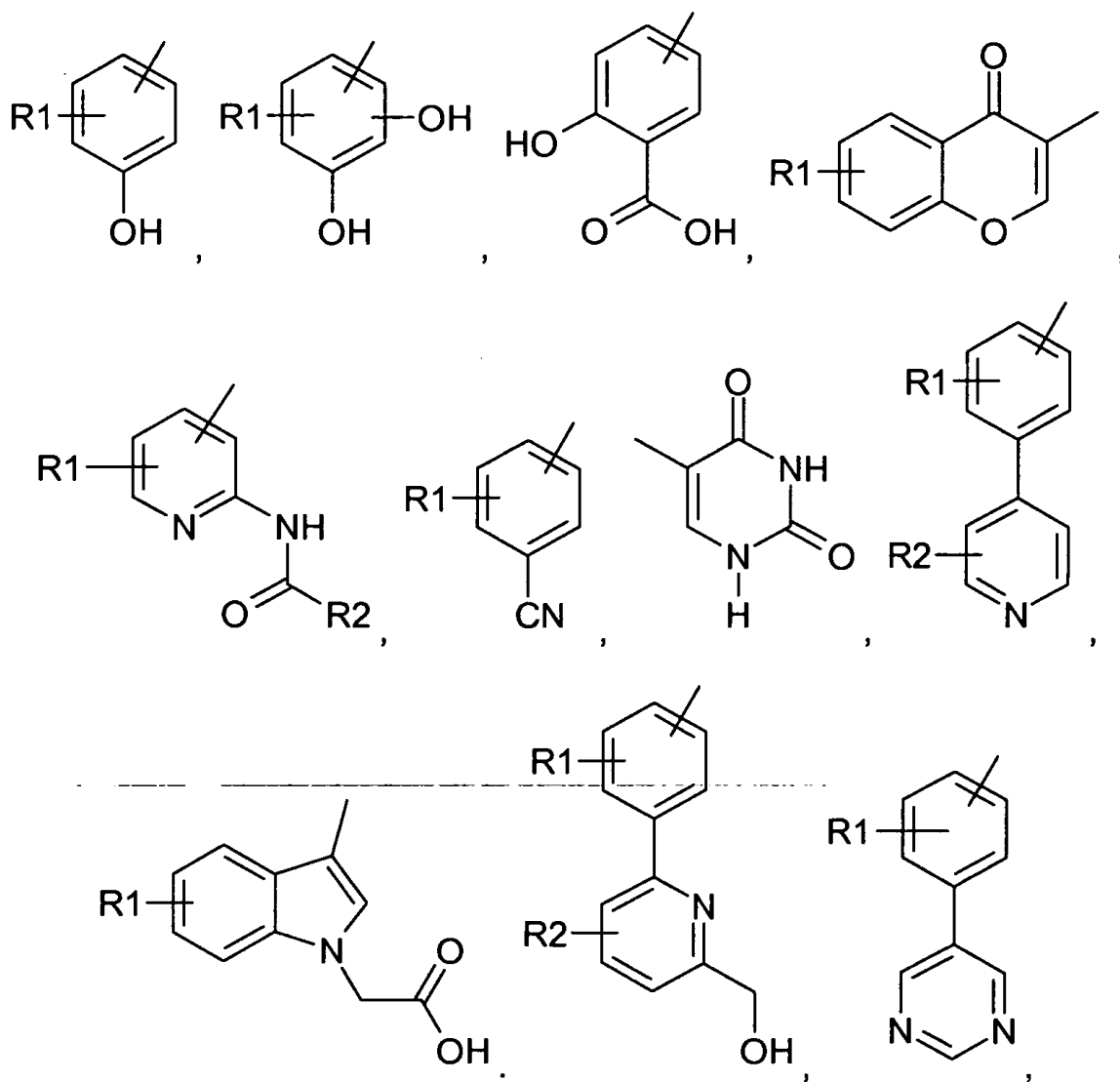
en los que:

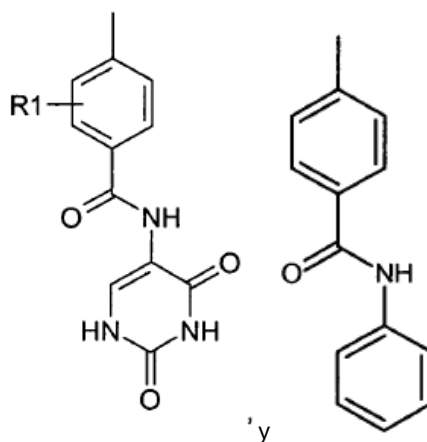
- R1 es H, alquilo C₁₋₈, alcoxi o haluro;
- R2 es alquilo C₁₋₈ o alcoxi;
- M es hidrógeno o sodio; y

- A es haluro.

3. El copolímero de la reivindicación 1 ó 2 en el que dicho grupo funcional en G3 se selecciona del grupo que consiste en OH, -SH, -CONHR, -NH₂, -NHR, -NH- y CO-NHR, en el que R es hidrógeno, alquilo C₁₋₁₀ o grupos arilo sustituidos con alquilo C₁₋₁₀.

5 4. El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que G3 se selecciona del grupo que consiste en:

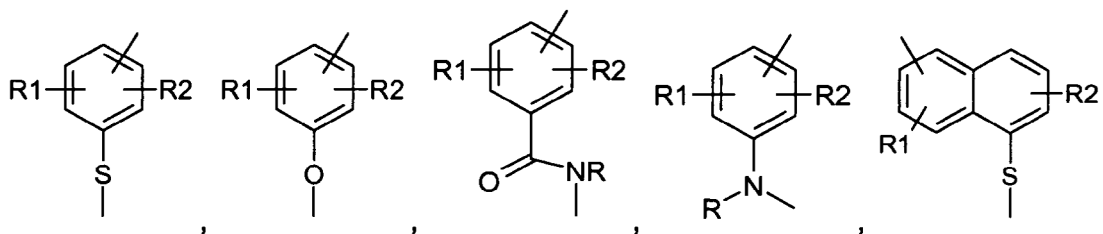




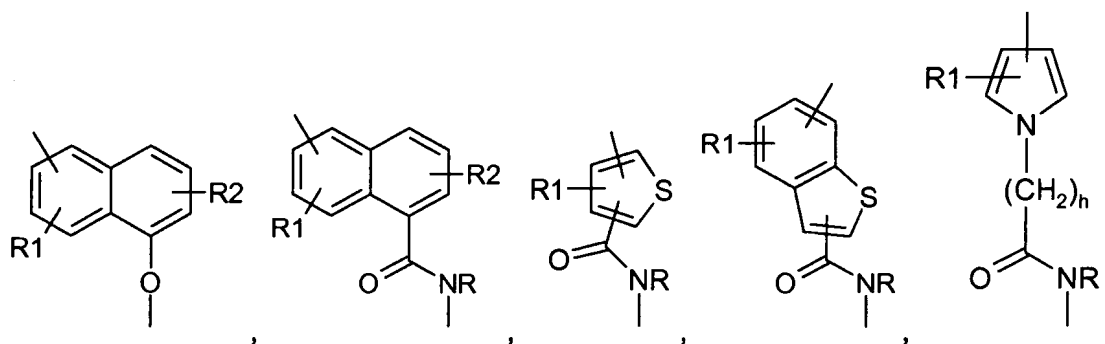
en el que:

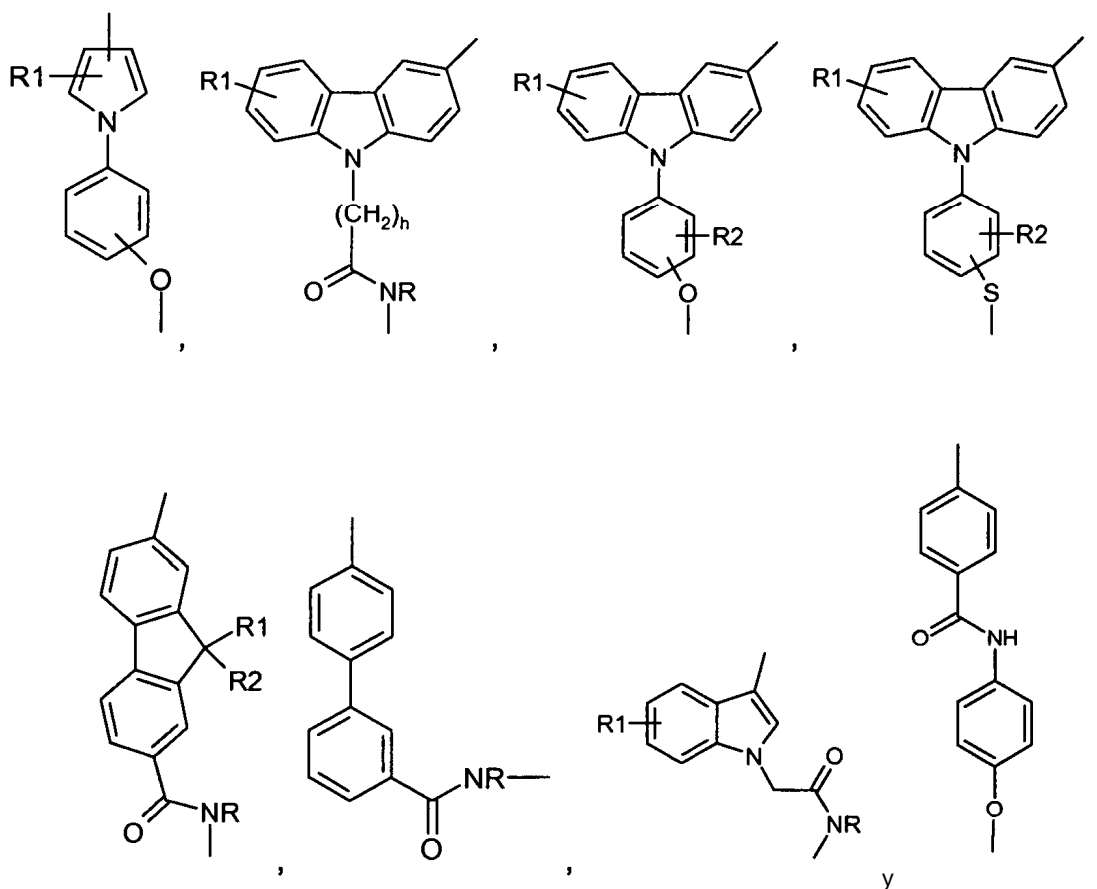
- R1 es H, alquilo C₁₋₈, alcoxi C₁₋₈ o haluro;
- R2 es alquilo C₁₋₈ o alcoxi C₁₋₈.

5. El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que G3 también contiene un grupo funcional que puede participar en la formación de un enlace covalente, seleccionándose preferiblemente dicho grupo funcional del grupo que consiste en acrilato, metacrilato y vinil éter.
6. El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que dicho X se selecciona del grupo que consiste en:



10





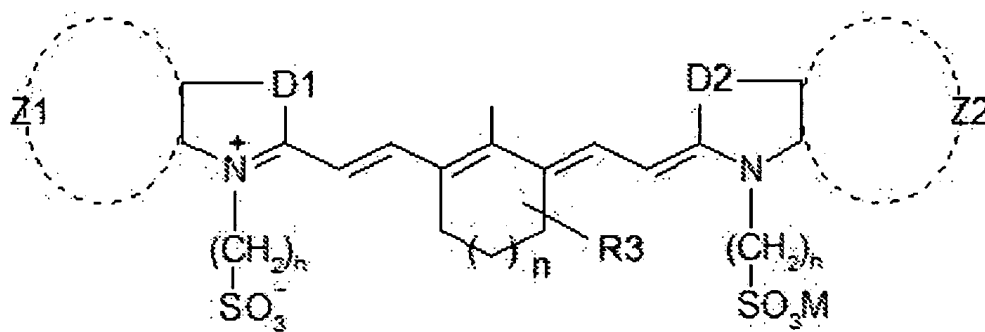
en el que:

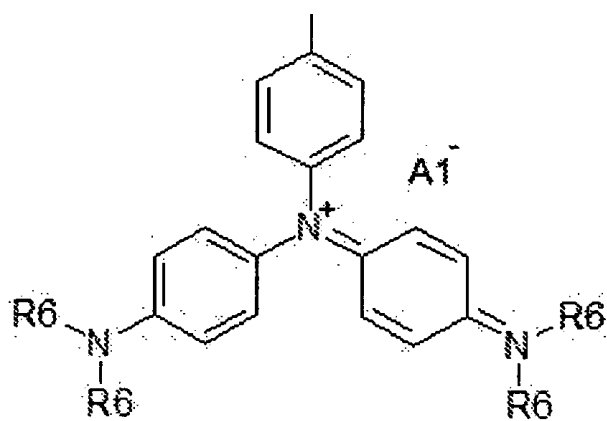
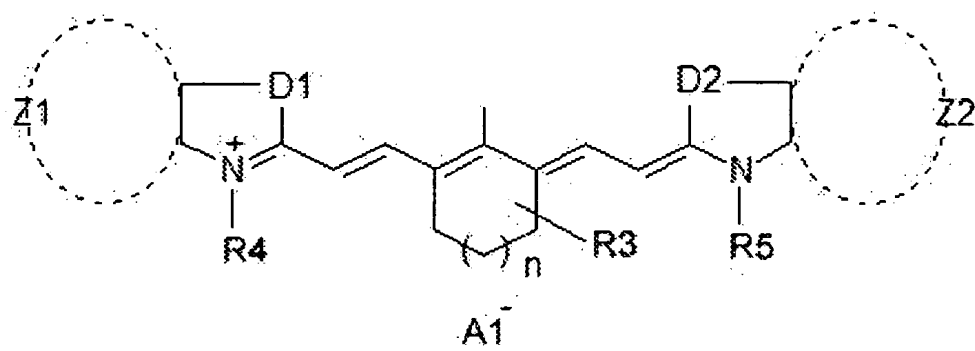
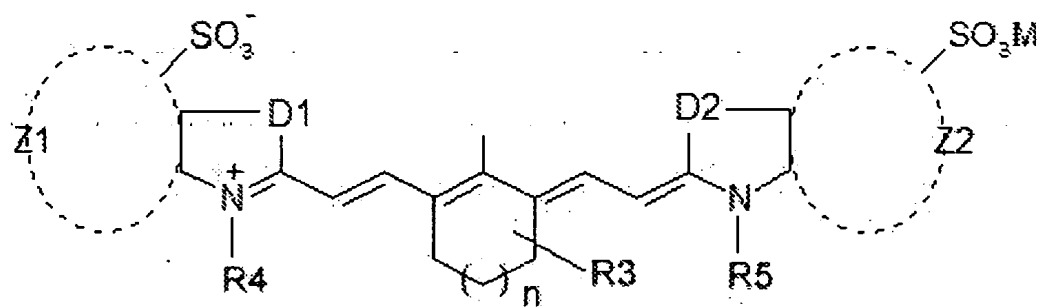
- R es alquilo C_{1-8} , alquilo C_{1-8} o arilo;

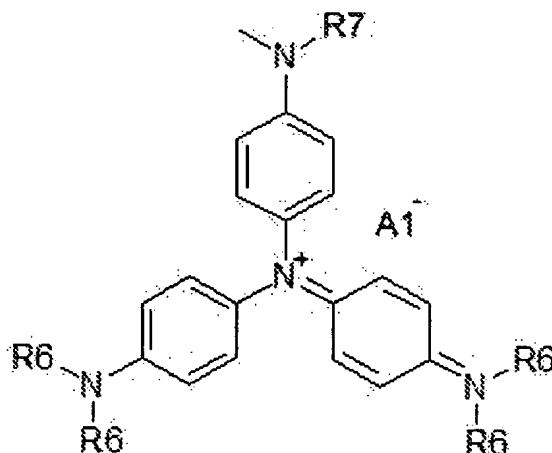
5 • R1 y R2 se seleccionan independientemente de H, alquilo C_{1-8} , alcoxi C_{1-8} o haluro.

7. El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que dicho cromóforo que absorbe en el infrarrojo cercano es un compuesto orgánico que absorbe en el infrarrojo cercano que contiene uno o más grupos funcionales cianina o arilimina.

10 8. El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7 en el que dicho cromóforo que absorbe en el infrarrojo cercano se selecciona del grupo que consiste en:







en los que:

- D1 y D2 representan independientemente -O-, -S-, -Se-, -CH=CH-, o -C(CH₃)₂-;
- R3 es hidrógeno, alquilo C₁₋₈ y alcoxi C₁₋₈.
- 5 • R4 es cadena alquilo C₁₋₁₈, cadena alquilo C₁₋₁₈ que termina con hidroxilo y ácido carboxílico y cadena de óxido de etileno
- R5 representa hidrógeno o grupos alquilo;
- R6 y R7 representan independientemente grupos alquilo, aril alquilo, hidroxilo alquilo, amino alquilo, carboxilo alquilo y sulfo alquilo;
- 10 • Z1 y Z2 representan independientemente átomos suficientes para formar uno o más anillos aromáticos fusionados sustituidos o no sustituidos;
- h puede variar de 2 a 8;
- n representa 0 ó 1;
- M representa un contraión catiónico que tiene al menos un pico de absorción fuerte entre 400 y 700 nm, siendo preferiblemente dicho contraión catiónico una parte catiónica de un tinte básico seleccionado del grupo que consiste en:
 - Azul básico 3, 7, 11, 26;
 - Rojo básico 9, 29;
 - Amarillo básico 11; y
 - 20 ▪Violeta básico 3, 7, 14; y
- A1 es un contraión aniónico que tiene al menos un pico de absorción fuerte entre 400 y 700 nm, siendo preferiblemente A1 la parte aniónica de un tinte ácido seleccionado del grupo que consiste en:
 - Azul ácido 1, 7, 25, 29, 40, 41, 45, 80, 83, 92, 93, 113, 120, 129 y 161;
 - Verde ácido 25, 27 y 41;
 - 25 ▪Naranja ácido 8, 51 y 63;
 - Rojo ácido 4, 40, 88, 103, 114, 151 y 183; y
 - Violeta ácido 5, 7 y 17.

9. Un revestimiento que comprende un copolímero como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o una mezcla de éste.
10. Una placa de impresión litográfica que comprende un copolímero como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o una mezcla de éste.
- 5 11. Un proceso para preparar un copolímero como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que comprende hacer reaccionar alcohol polivinílico con un cromóforo NIR que contiene un grupo funcional aldehído en presencia de un ácido que actúa como catalizador.
12. Un proceso para preparar un copolímero como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que comprende hacer reaccionar un copolímero de acetal que contiene un primer grupo funcional con un cromóforo NIR que
10 contiene un segundo grupo funcional, en el que:
- cuando dicho primer grupo funcional es un ácido carboxílico, dicho segundo grupo funcional es un amino,
- cuando dicho primer grupo funcional es un amino, dicho segundo grupo funcional es un ácido carboxílico,
- cuando dicho primer grupo funcional es un mercapto o un hidroxilo, dicho segundo grupo funcional es un haluro de ácido,
y
- 15 cuando dicho primer grupo funcional es un haluro, dicho segundo grupo funcional es un mercapto o un hidroxilo ácido.

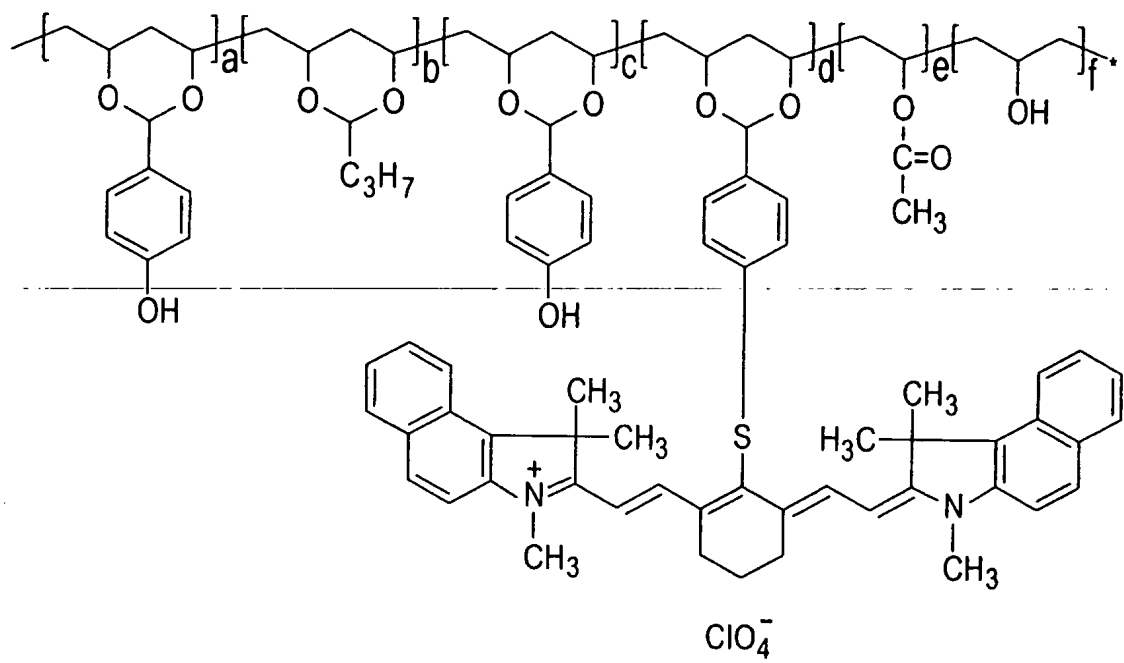


Figure 1

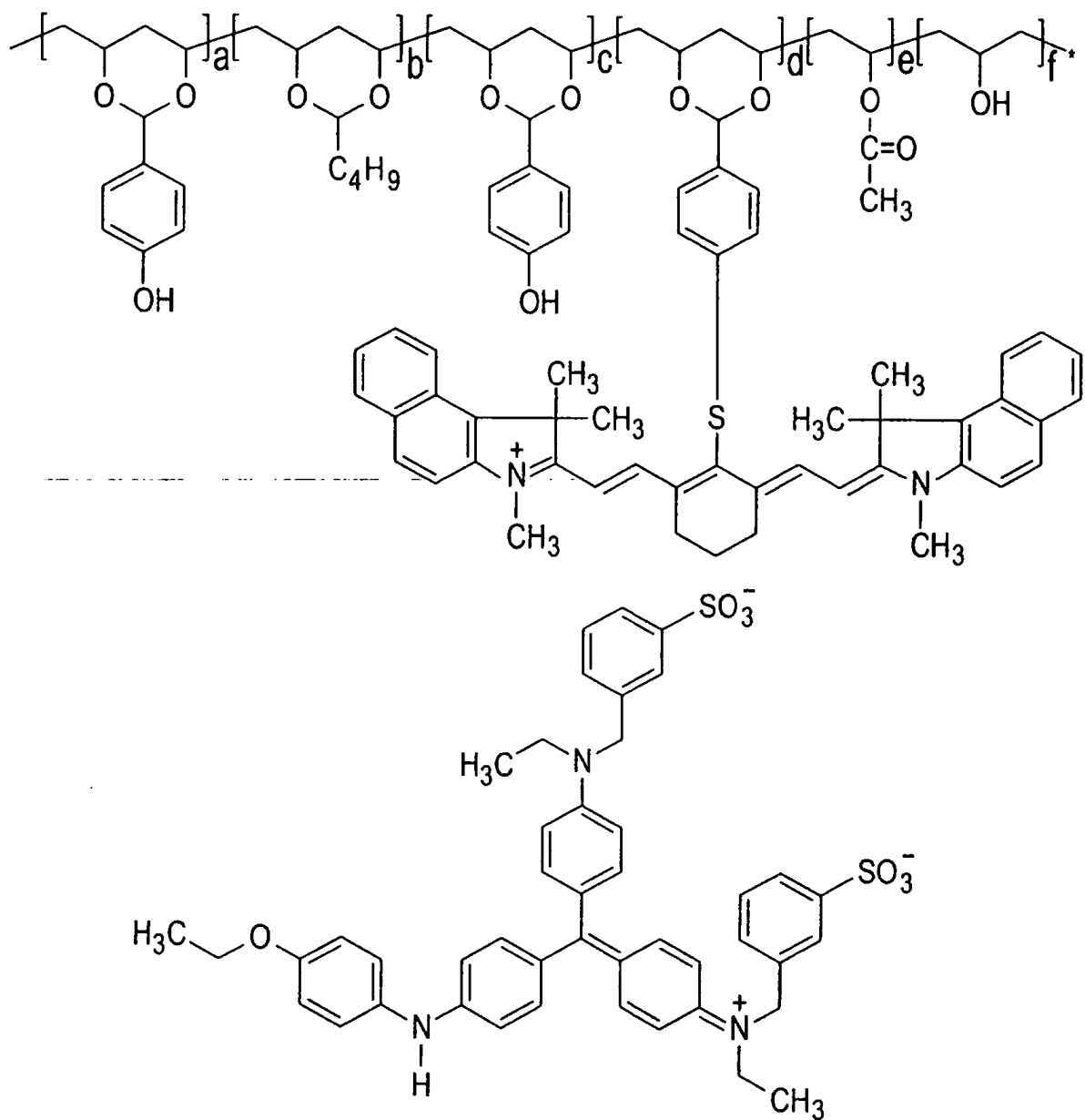


Figure 2

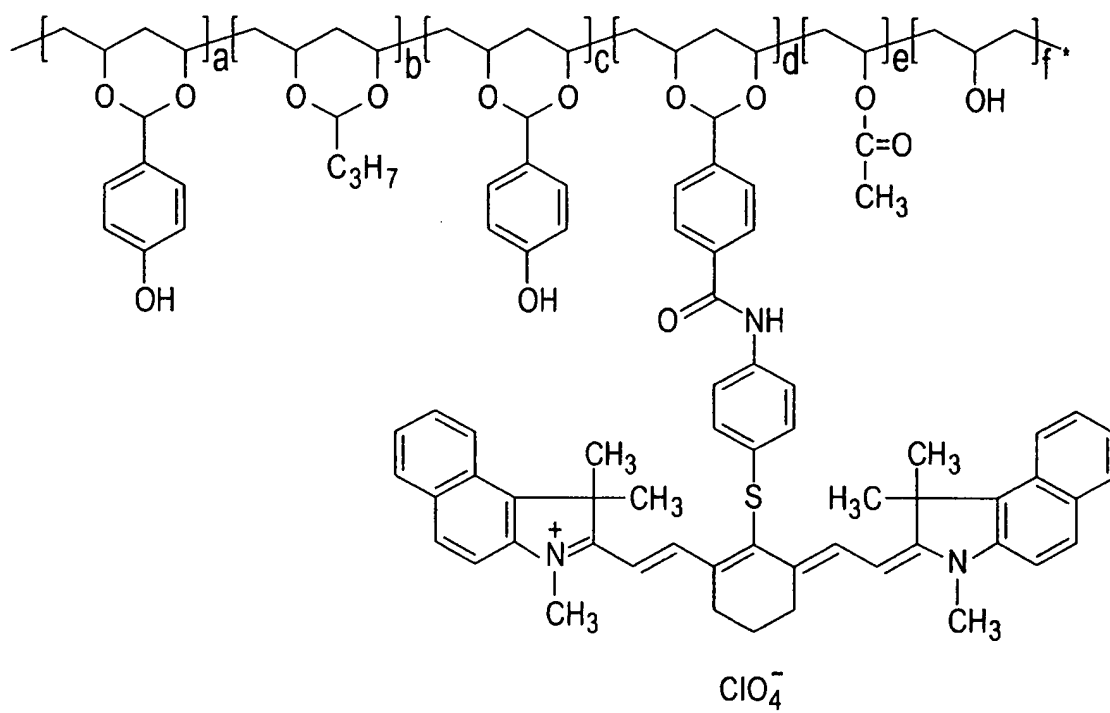


Fig. 3

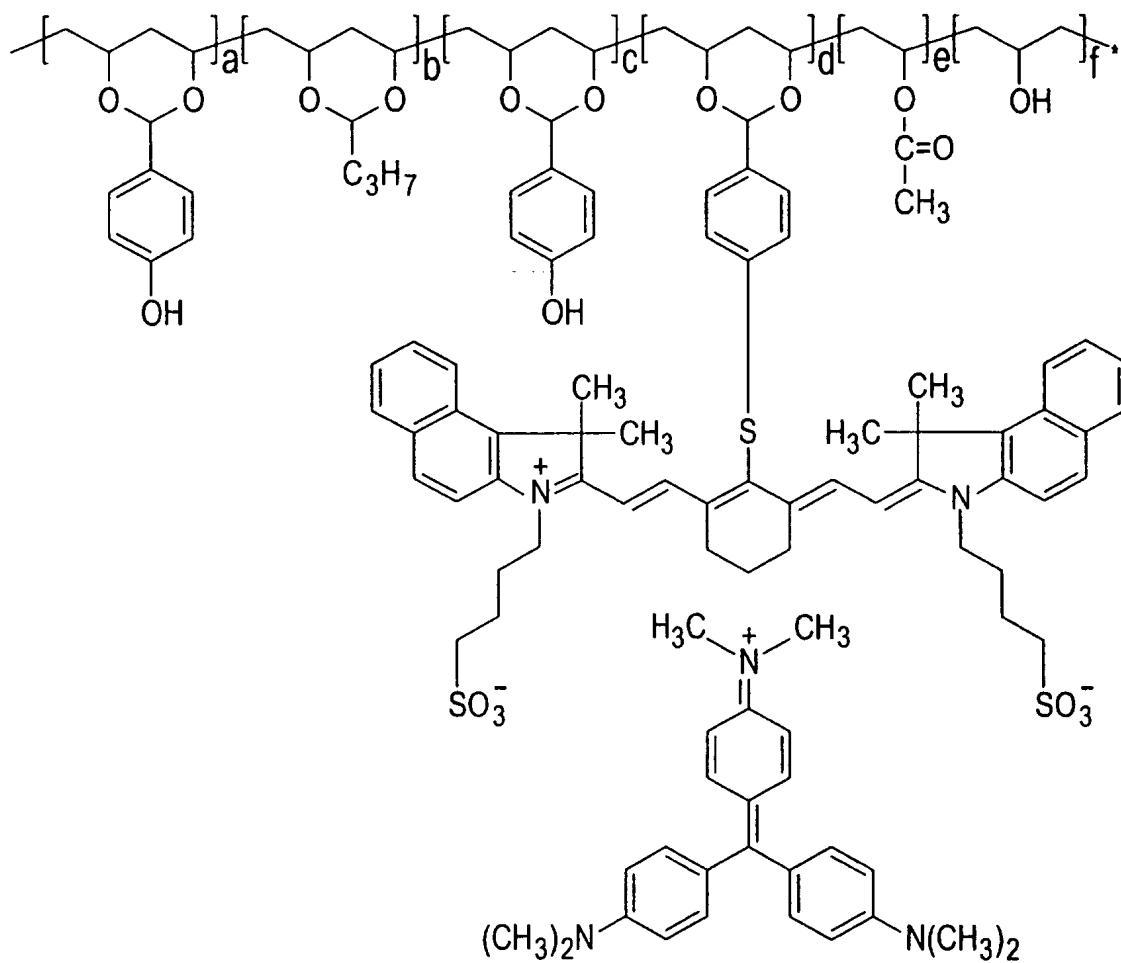


Figure 4

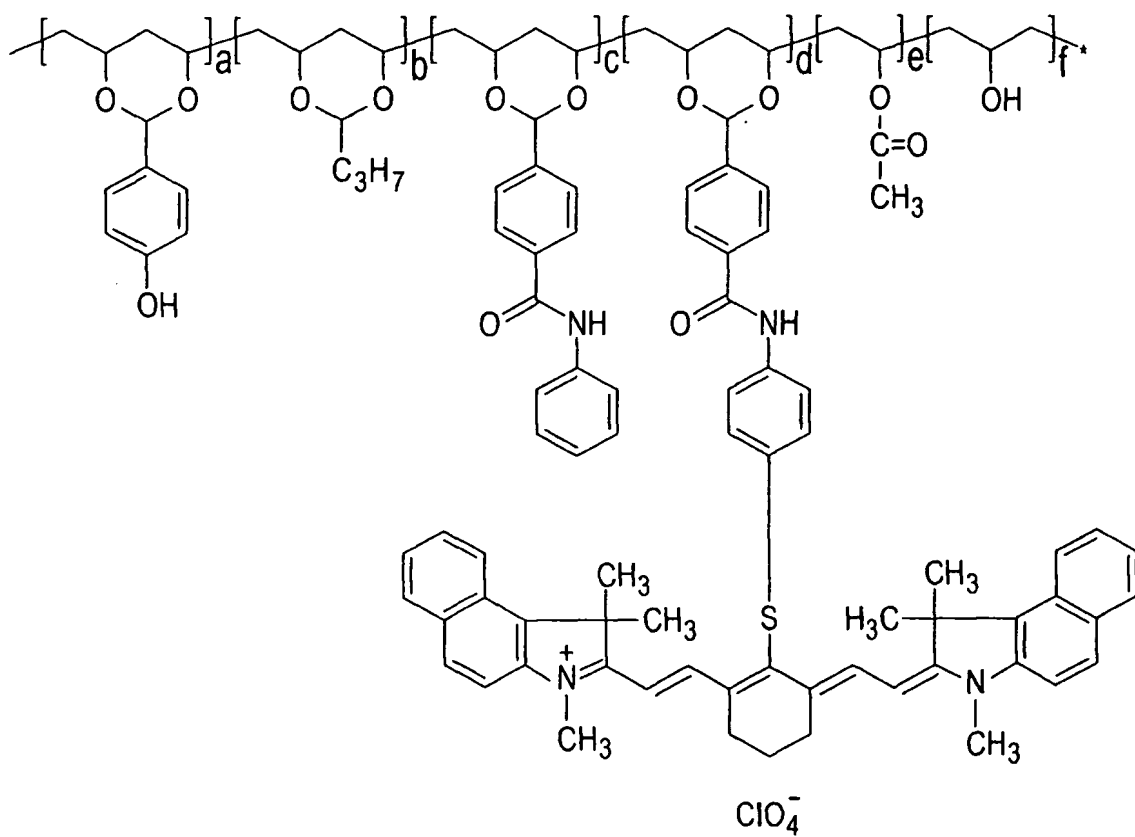


Fig. 5

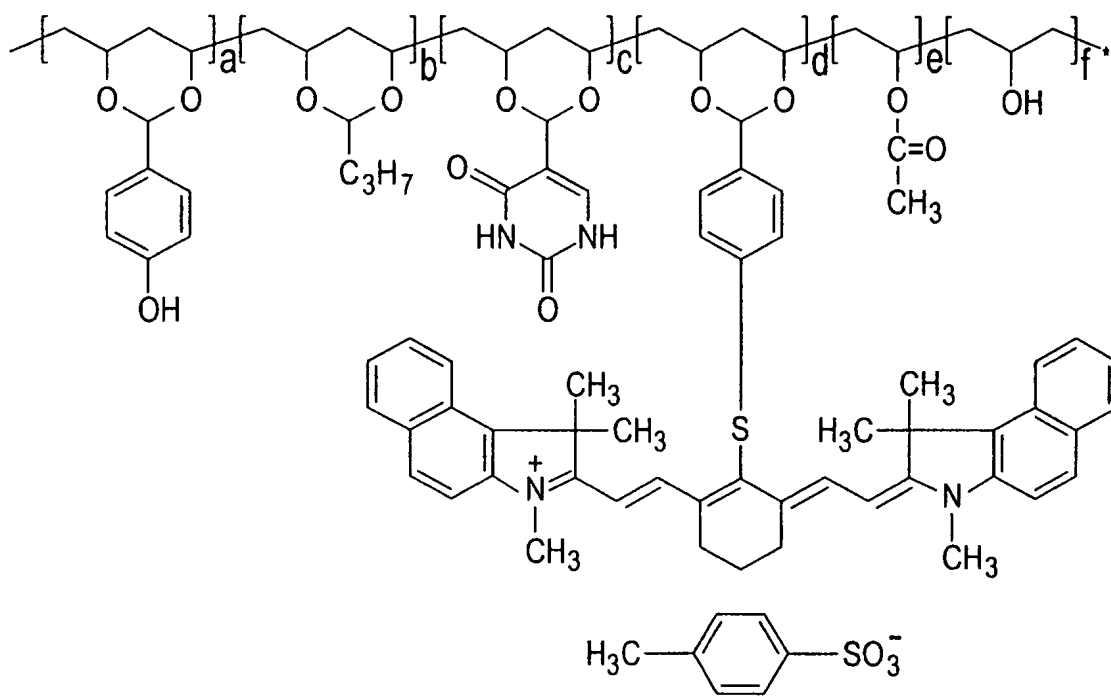


FIG. 6

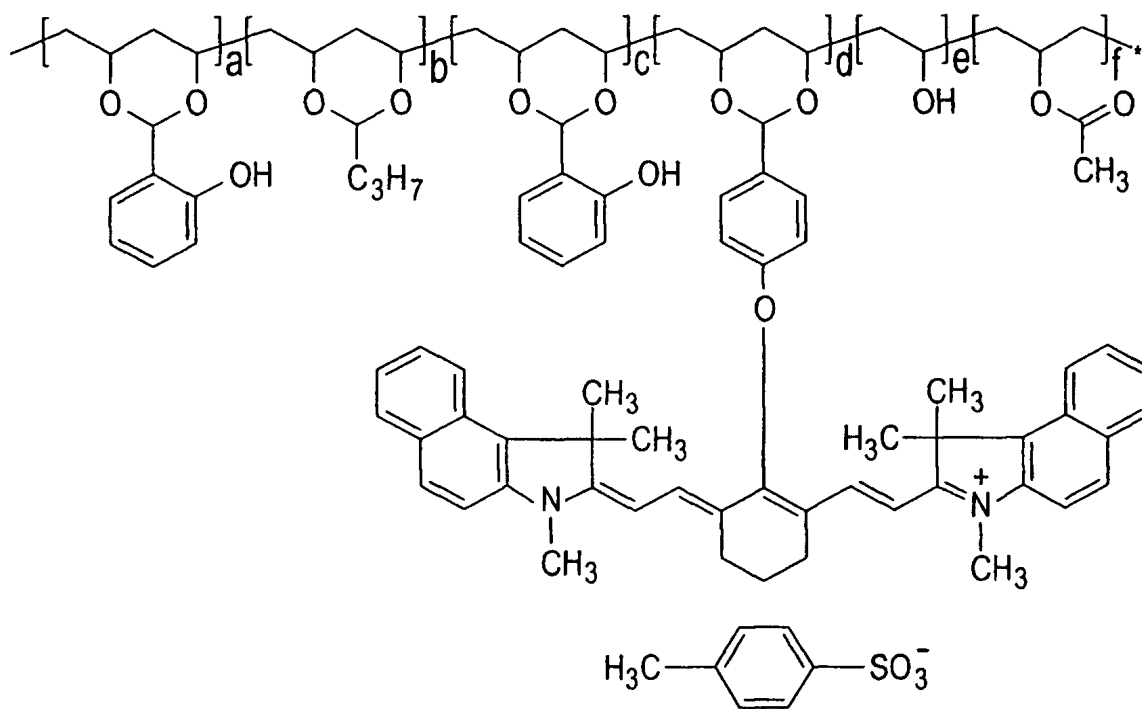


Figure 7

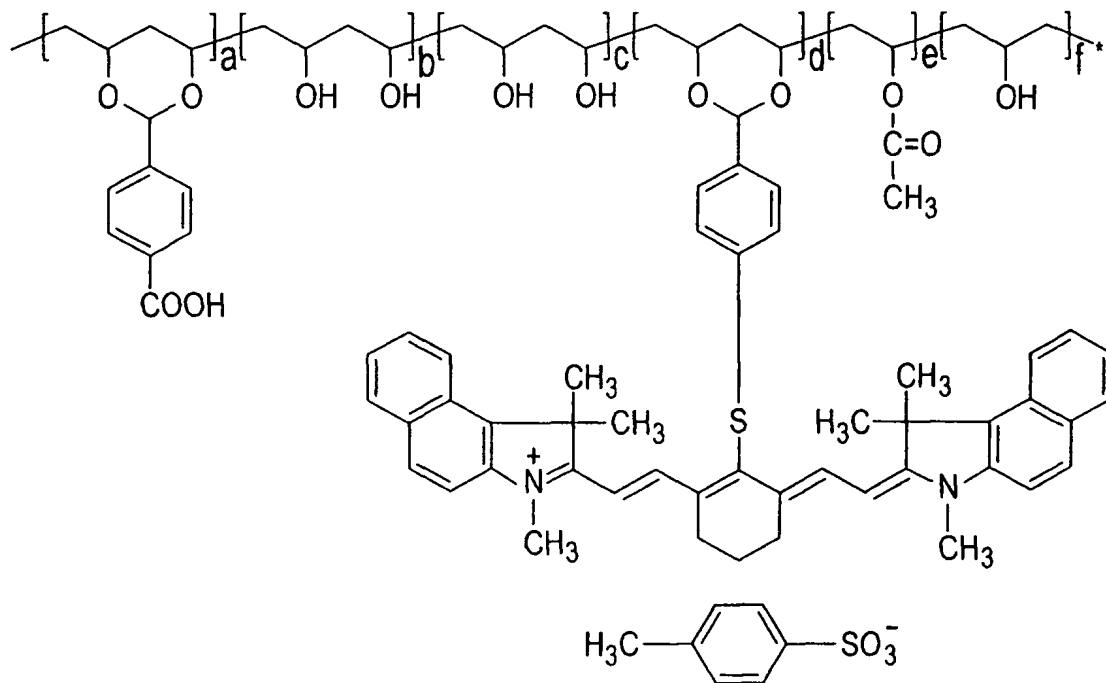


FIG. 8

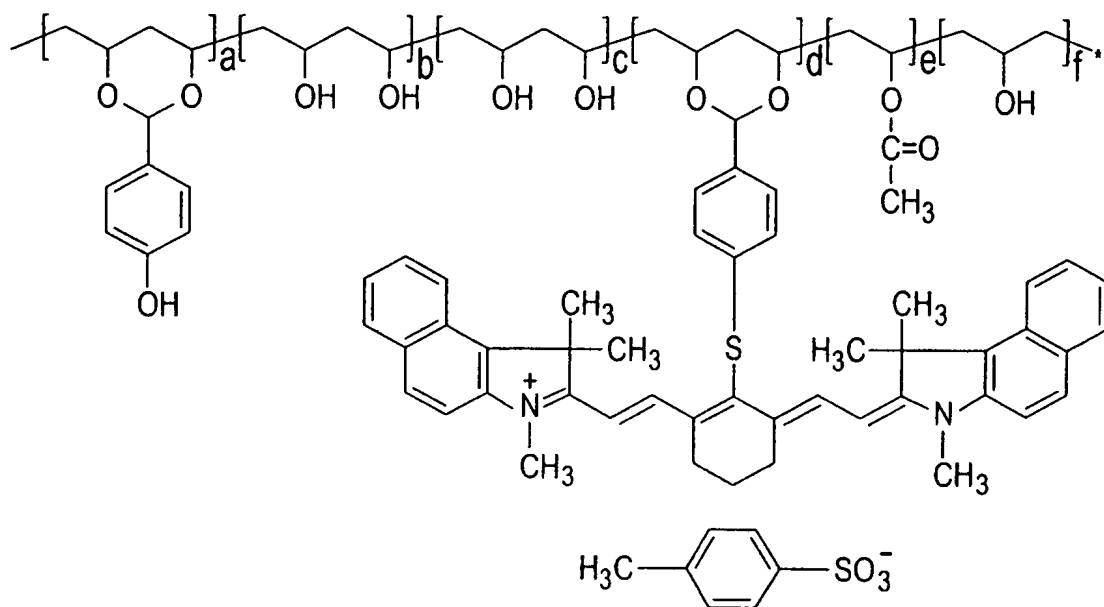


Figure 9

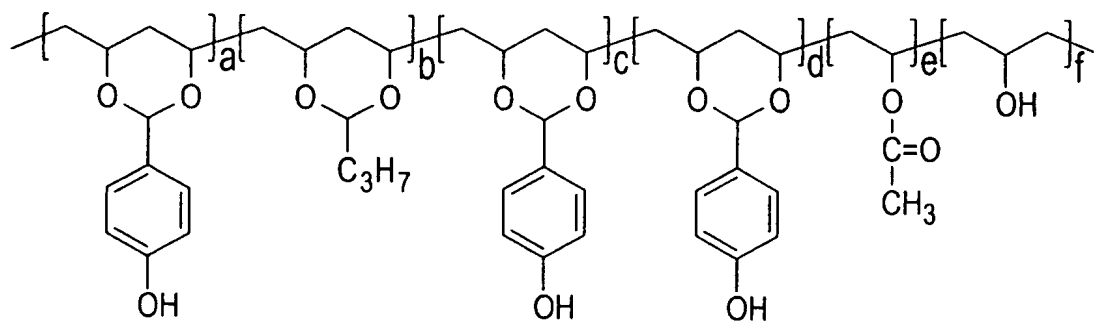


FIG. 10

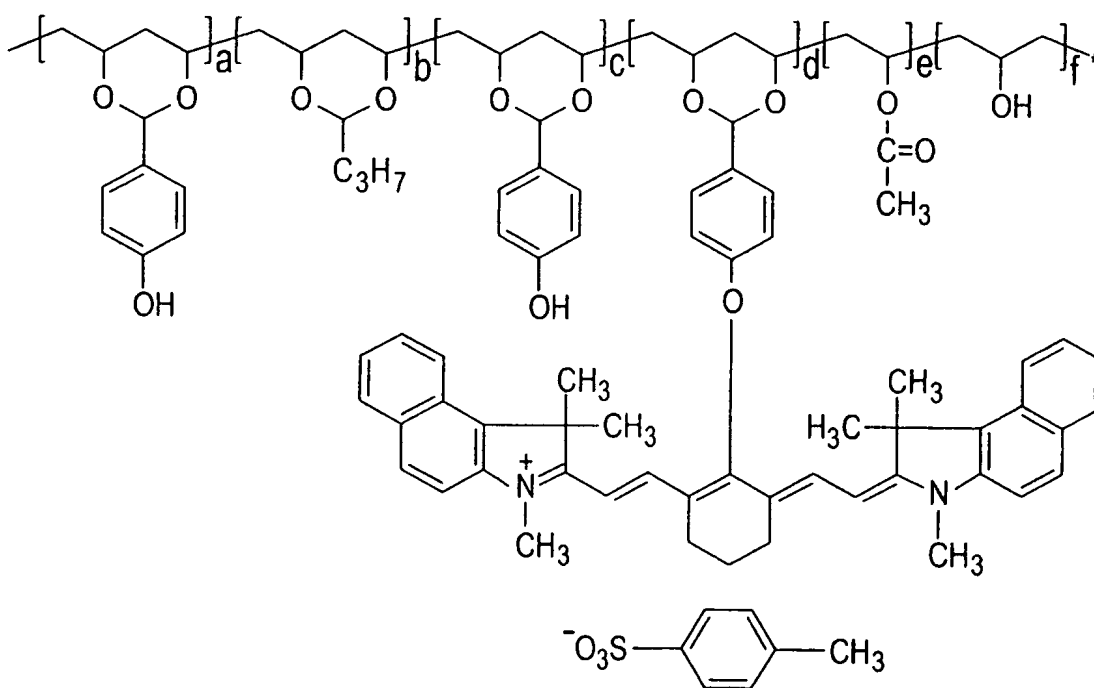


FIG. 11

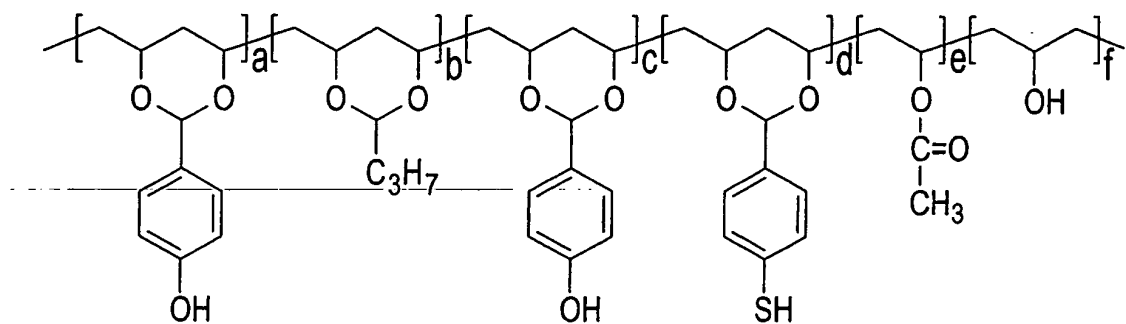


Fig. 12

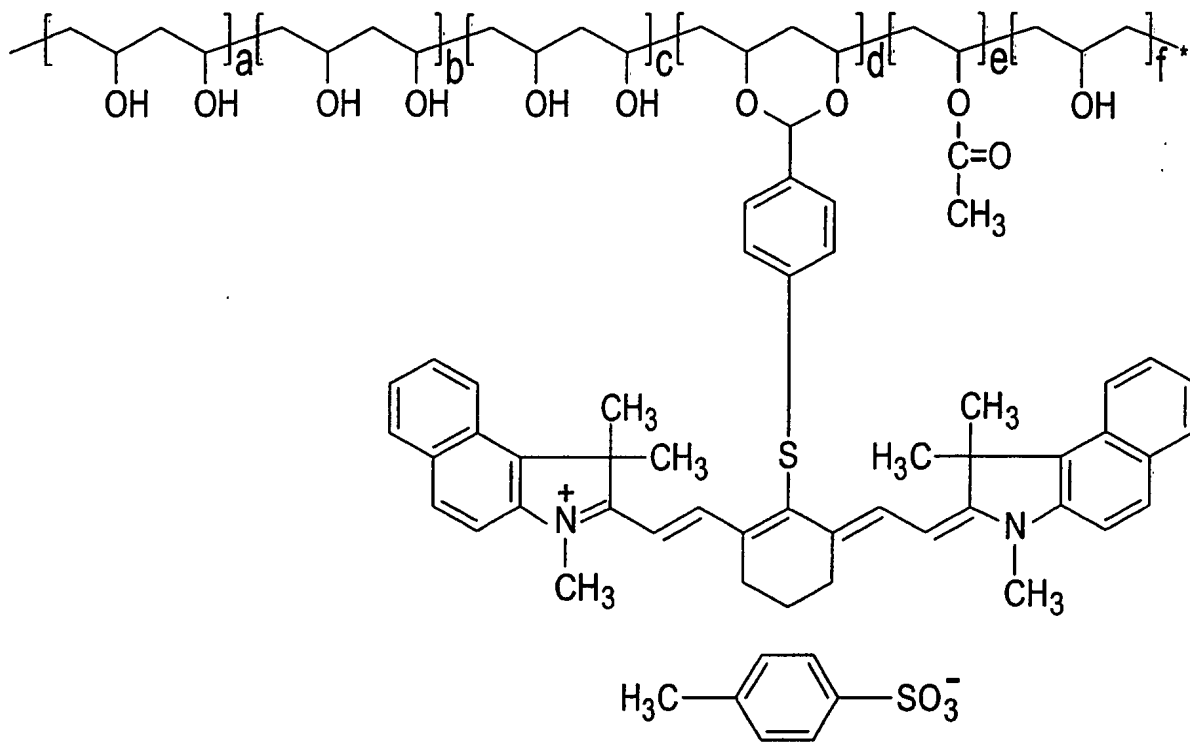


FIG. 13

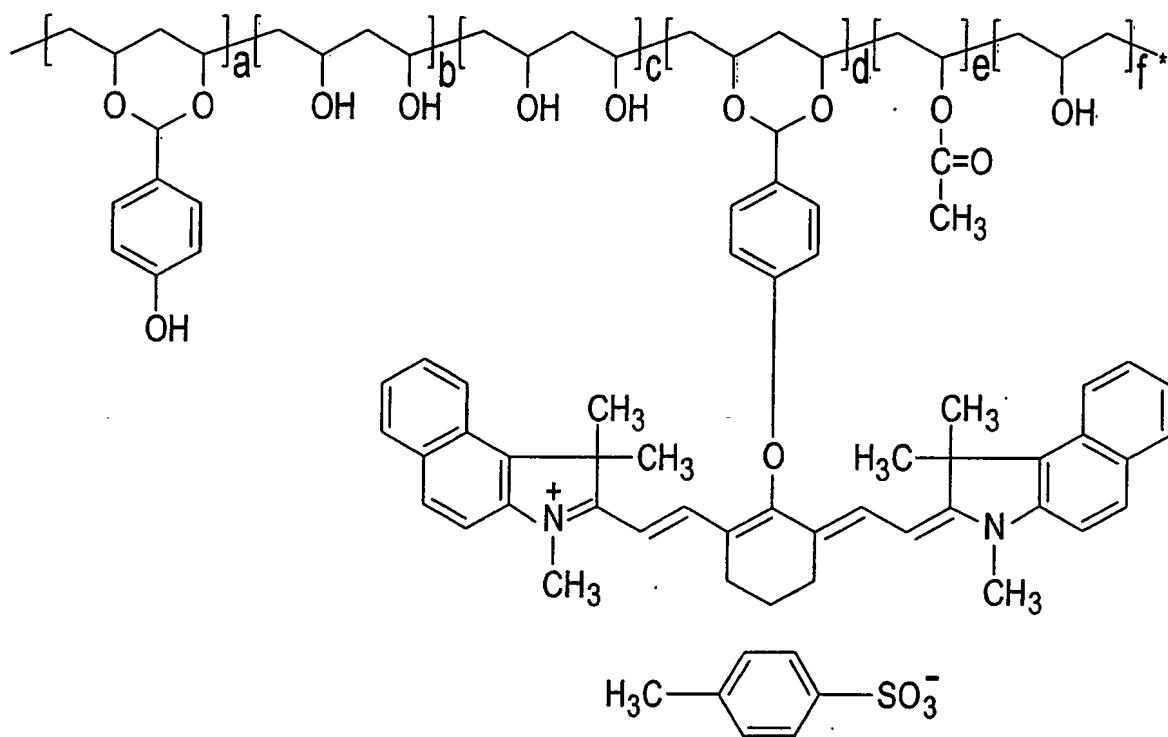


FIG. 14